www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

6e JAARGANG No. 12, blz. 353-380 DECEMBER 1941

Philips Technisch Tijdschrift

BEHANDELENDE TECHNISCHE VRAAGSTUKKEN
SAMENHANGENDE MET DE PRODUCTEN, WERKWIJZEN EN ONDERZOEKINGEN
VAN DE N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN
REDACTIE: HET NATUURKUNDIG LABORATORIUM DER N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, EINDHOVEN

LUMINESCEERENDE STOFFEN

door F. A. KRÖGER. 535.37

Aan de hand van atoomtheoretische voorstellingen wordt een beeld ontwikkeld van het mechanisme der fluorescentie en fosforescentie van de in de techniek gebruikelijke luminesceerende preparaten, zooals zinksulfide, willemiet, calcium- en magnesiumwolframaat, cadmiumboraat, enz. In het bijzonder wordt ingegaan op de energieniveaus van de electronen in een vaste luminesceerende stof en hun verband met emissie- en absorptieverschijnselen.

Inleiding

Men kent tegenwoordig een groot aantal zg. luminesceerende stoffen, dit zijn stoffen, met behulp waarvan het mogelijk is corpusculaire straling, röntgenstralen of ultraviolet licht in zichtbaar licht of, in het algemeen, in een andere dan de oorspronkelijke stralingsvorm om te zetten.

Om van eenvoudige toepassingsvoorbeelden uit te gaan, herinneren wij bijv. aan de lichtgevende wijzerplaten van horloges, die bedekt zijn met een preparaat dat behalve de luminesceerende stof een zeer kleine hoeveelheid van een radioactief element (radium of mesothorium) bevat. Deze elementen zenden zg. alphadeeltjes van groote energie uit, welke de genoemde stof tot lichten brengen.

Een tweede voorbeeld vormen de schermen, welke gebruikt worden voor het doorlichten met röntgenstralen. Deze hebben de eigenschap onder invloed van röntgenstraling sterk zichtbaar licht uit te zenden, zoodat het door de röntgenstralen op het scherm geworpen schaduwbeeld voor het oog waarneembaar wordt. Een verwante toepassing vormen de versterkingsschermen voor röntgenstralen, die fotografisch werkzaam licht produceeren, zoodat op een film, die met een dergelijk scherm in contact is, een krachtiger beeld ontstaat dan onder de directe werking van de röntgenstralen alleen.

Omzetting van electronenstralen in licht treffen wij aan bij de stoffen, waaruit de schermen van kathodestraaloscillografen en televisiebuizen gemaakt zijn. Eindelijk vindt de omzetting van ultraviolet licht in zichtbaar licht plaats bij moderne gasontladingslampen (luminescentielampen).

Fluorescentie en fosforescentie

De omzetting van electromagnetische straling (in het bijzonder van ultraviolet licht) in licht van andere golflengte, met name in zichtbaar licht, wordt fluorescentie genoemd [1]). Naast het verschijnsel der fluorescentie vertoonen vele fluoresceerende stoffen een tweede eigenaardigheid, nl. een zeer langdurig nalichten (thans welbekend door de lichtende speldjes, die bij duisternis worden gedragen). Dit verschijnsel, de fosforescentie [2]), onderscheidt zich van de fluorescentie, doordat het zeer gevoelig is voor temperatuur. Dompelt men een lichtend speldje, nadat het bestraald is, in het donker in een glas heet water, dan ziet men het plotseling veel licht geven, dat echter snel in sterkte afneemt. Omgekeerd werkt een lage temperatuur remmend op de energie-afgifte, zoodat in de koude het lichten langer duurt. Bij zeer lage temperatuur (onderdompelen in vloeibare lucht) verdwijnt het lichten geheel; de opgenomen energie kan dan vrijwel onbeperkt worden bewaard en kan op een willekeurig tijdstip door verwarming weer te voorschijn geroepen worden. Het mechanisme der fosforescentie hangt wel ten nauwste met dat der fluorescentie samen, maar moet toch afzonderlijk worden beschouwd. Een gemeenschappelijke aanduiding voor beide verschijnselen geeft het woord luminescentie. Daarom noemt men de in de techniek gebruikelijke fluoresceerende en fos-

[1]) Naar het mineraal vloeispaat of fluoriet (CaF_2), dat bij aanwezigheid van bepaalde bijmengselen, zooals sommige zeldzame aarden, dit verschijnsel duidelijk vertoont.

[2]) Fosfor = lichtdrager, is de uit ± 1600 stammende benaming voor deze preparaten, die toen voor het eerst in Europa bekend werden.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

foresceerende stoffen, in het bijzonder, wanneer het nalichten slechts een bijkomstige eigenschap is, ook wel luminoforen.

In dit tijdschrift is bij vorige gelegenheden reeds eenigszins uitvoerig op het fluorescentieverschijnsel ingegaan en daarbij zijn zoowel gassen en vloeistoffen als vaste stoffen ter sprake gekomen. In dit artikel willen wij dieper ingaan op de luminesceerende vaste stoffen. Daarbij komen ter sprake, behalve de chemische samenstelling, het mechanisme der lichtemissie bij vrije atomen en kristallen, het absorptiespectrum der bedoelde stoffen, de samenhang tusschen lichtabsorptie en fluorescentie en verder in het bijzonder de invloed van geringe bijmengselen op absorptie en emissie.

Chemische samenstelling

Men kent luminesceerende stoffen van chemisch zeer uiteenloopende aard. Sommige stoffen (zouten van zeldzame aarden, uranylzouten, benzeen (benzol)) bezitten de eigenschap te luminesceeren in zuivere, onvermengde toestand. In andere gevallen treedt het verschijnsel eerst fraai aan de dag, wanneer de betrokken stof als gering bijmengsel in een andere stof is opgenomen. Wij denken hierbij aan robijn, waarbij Lecocq de Boisbaudran (1886) aantoonde, dat Cr_2O_3, als bijmengsel opgenomen in het grondmateriaal Al_2O_3, het werkzame bestanddeel is. Een tweede voorbeeld van een bijmengsel-fosfor, welke ook het nalichten sterk vertoont, is CaS. Deze verbinding vormt het hoofdbestanddeel van de lichtende verf, waarbij Verneuil (eveneens 1886) aantoonde, dat het lichten te danken was aan uiterst geringe sporen bismuth (Bi_2S_3). In hetzelfde jaar ontdekte E. Becquerel, dat calciet ($CaCO_3$) slechts luminescentie vertoont bij aanwezigheid van geringe hoeveelheden mangaan (Mn). Becquerel en Lenard (1890) hebben uitvoerig de eigenschappen van dergelijke preparaten onderzocht.

Behalve de bovengenoemde verbindingen van zeldzame aarden zijn er nog een aantal andere stoffen bekend, die luminesceeren, ook wanneer er geen vreemde bijmengselen aanwezig zijn. Dit zijn stoffen, waarbij een afwijking van de stoechiometrisch-chemische samenstelling voorwaarde is voor het optreden van het verschijnsel. Zoo luminesceeren ZnS en ZnO, indien er een kleine overmaat van Zn-atomen in het rooster aanwezig is. Iets dergelijks geldt voor $ZnCO_3$ en $CaHPO_4$, waarvan bekend is, dat ze slechts in gedeeltelijk ontlede toestand luminescentie vertoonen.

Het mechanisme der lichtemissie

Volgens de quantentheorie kan een systeem van electronen, zooals dit zich bevindt bij een atoom, molecuul of kristalrooster, slechts vertoeven in discrete toestanden, die elk zijn gekenmerkt door een bepaalde energie-inhoud. Wij onderscheiden dus energietoestanden E_0, E_1, E_2 enz. De toestand met laagste energie (E_0) noemen wij de grondtoestand of normale toestand. Bevindt zich het systeem eenmaal in een toestand van hoogere energie (ook wel aangeslagen toestand genaamd), dan treedt in vele gevallen spontaan terugkeer naar een lagere toestand op, onder uitzending van een hoeveelheid lichtenergie (lichtquant), en wel zoo, dat voldaan is aan de betrekking van Bohr (1913):

$$E_2 - E_1 = h\nu_e.$$

Hierin stelt ν_e de frequentie van het uitgezonden licht (in sec^{-1}) voor, terwijl h een constante is ($h = 6{,}6 \cdot 10^{-27}$ erg sec). Meet men de energie niet in erg maar, zooals veelal gebeurt, in electron-volt (1 eV $= 4{,}8\ 10^{-10} \cdot 1/300 = 1{,}6 \cdot 10^{-12}$ erg) en gebruikt men in plaats van de frequentie het aantal golflengten per cm ($\nu_{cm^{-1}}$) of de golflengte λ in Å, dan is

$$(E_2 - E_1)_{eV} = 8072\ \nu_{cm^{-1}}$$

$$(E_2 - E_1)_{eV}\lambda_{Å} = 12\,390.$$

In het algemeen is het mogelijk een systeem in een hoogere energietoestand te brengen door het met corpusculaire stralen of met licht te bestralen. In het laatste geval moet exact aan de voorwaarde

$$E_a - E_0 = h\nu_a$$

zijn voldaan, waarin E_0 de energie van de grondtoestand, E_a die van de aangeslagen toestand voorstelt. ν_a is de frequentie van het licht, dat de aanslag veroorzaakt.

Geschiedt het brengen in de aangeslagen toestand door corpusculaire stralen (geladen deeltjes), dan geldt in het algemeen de ruimere voorwaarde

$$^1/_2\, mv^2 \geqslant E_a - E_0,$$

waarin $^1/_2\, m\, v^2$ de kinetische energie van het deeltje met massa m en snelheid v voorstelt.

Is het beschouwde systeem een vrij atoom of molecuul, dan stelt E_a eenvoudig een van de toestanden voor, waarbij een van de electronen naar een baan met een hoogere energie is verplaatst. Bij een kristal, dat door licht wordt aangeslagen, geldt hetzelfde.

Bij aanslag door corpusculaire stralen (kathodestralen, α-deeltjes, door röntgenstralen vrijgemaakte electronen) moet men zich echter voorstellen, dat één invallend deeltje bij de remming in het kristal

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

een groot aantal electronen op hoogere banen brengt.

Het emissieproces verloopt in beide gevallen op dezelfde wijze. Eenvoudigheidshalve bespreken wij in hetgeen volgt slechts de luminescentie door lichtabsorptie.

Enkele opmerkingen over de atoomstructuur

Volgens de huidige opvattingen bestaat een atoom uit een positieve kern, omgeven door een, min of meer bolvormige, zwerm of wolk van elec-

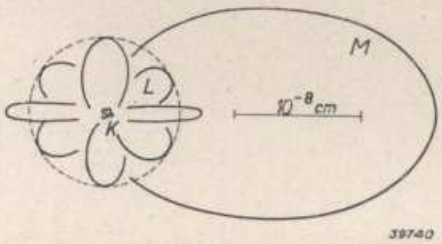

Fig. 1. Afbeelding (uit 1915) van een natrium-atoom met zijn electronenbanen, volgens de theorie van Bohr.

tronen. Stellen wij ons op het oorspronkelijke standpunt van Bohr, met voorbijzien van de veranderingen, die de quantentheorie sinds 1925 heeft ondergaan (golfmechanica), dan kunnen wij zeggen, dat ieder electron een bepaalde baan beschrijft. Als voorbeeld geven wij in *fig. 1* een voorstelling van een natrium-atoom volgens de theorie van Bohr[3]). Iedere soort baan kan slechts door een beperkt aantal electronen worden doorloopen (principe van Pauli). Sommige banen verloopen zeer dicht bij de kern. Deze bevatten dus zeer sterk gebonden electronen, andere electronen verwijderen zich verder van de kern en zijn dus minder sterk gebonden. De banen zijn te rangschikken in schillen of schalen. Men onderscheidt de K-, de L-, de M-schaal enz., waarbij in deze volgorde de bindingsgraad afneemt, zoodat de K-electronen sterker zijn gebonden dan de L-electronen, deze sterker dan de M-electronen, enz. De maximale bezetting der schalen is:

K	L	M	N
2	8	18	32

Naar gelang van de aard van de verdeeling van de electronen over de banen kan het atoom bestaan in verschillende energietoestanden, zooals boven werd aangeduid. Het blijkt nu tot op zekere hoogte geoorloofd te zijn te zeggen, dat ieder electron zich beweegt in het gemiddelde electrische veld van de kern en van alle andere electronen tezamen. Men mag dus spreken van de energie (som van potentieele en kinetische energie) van één electron in zijn baan en men kan de vraag stellen, hoe groot deze energie is. Een schatting daarvan kan men verkrijgen uit de zoogenaamde ionisatiespanningen, dat zijn de energiebedragen, uitgedrukt in eV, die noodig zijn om één electron uit het atoomverband te verwijderen. Deze energieën kunnen worden bepaald met de methoden der gewone spectroscopie en der röntgenspectroscopie of met de electronenstoot-methode (Franck en Hertz 1914). Bij natrium komt men bijv. tot het volgende resultaat:

Het natriumatoom bevat een kern met lading $+11e$ (e = electronenlading = $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ese) en 11 electronen. Daarvan zijn er 2 gebonden in de K-schaal met een energie van ca 1000 eV, 8 in de L-schaal met ca 30 eV en 1 in de M-schaal met ca 5 eV. Verdere mogelijke M-banen en alle N- en hoogere banen zijn bij het normale natriumatoom onbezet. Nu blijkt het mogelijk te zijn, dat onder invloed van lichtabsorptie of van botsing met een vreemd deeltje, één der electronen zijn normale

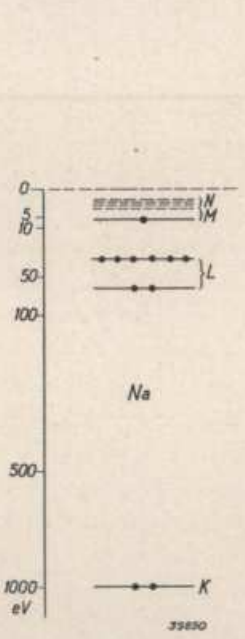

Fig. 2

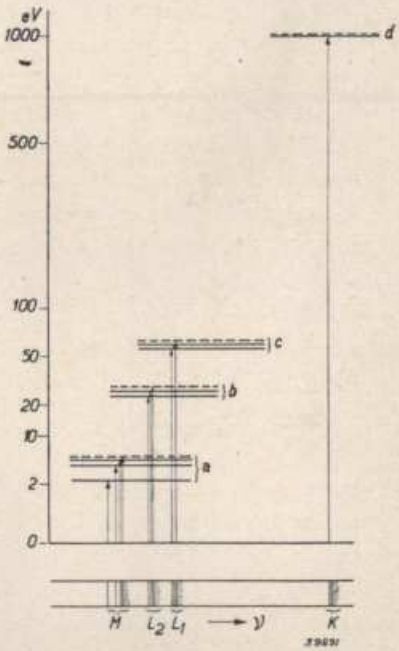

Fig. 3

Fig. 2. Energieën der bezette (doorgetrokken) en onbezette (gestippelde) electronenbanen in het natriumatoom. Als nulpunt is telkens gekozen de toestand, waarbij het electron zich op oneindige afstand van het atoom in rust bevindt.

Fig. 3. Energietoestanden van het natrium-atoom, die een gevolg zijn van een verplaatsing van één der electronen naar banen met hoogere energie. (De ordinaat is evenredig met de wortel uit de energie geteekend.)

De toestanden *a* zijn een gevolg van een verplaatsing van het M-electron, *b* en *c* ontstaan resp. door aanslag van één der L-electronen en *d* door aanslag van een K-electron. Als nulniveau is gekozen de energie van de in fig. 2 weergegeven grondtoestand van het atoom. Onderaan is het absorptiespectrum (op een niet-lineaire schaal) schematisch weergegeven.

[3]) Met geringe wijzigingen ontleend aan: H. A. Kramers en Helge Holst, Bohrs atomtheori, Kopenhagen 1915. De figuur is een weinig gewijzigd in overeenstemming met de verbeteringen, die door Pauli, Stoner en Hund in de theorie zijn aangebracht.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

baan verlaat en een der onbezette banen opzoekt of uit het atoom verwijderd wordt. Zoo kan het natrium-atoom zich bijv. bevinden in een toestand, waarin het M-electron een baan doorloopt, die energetisch ca 2 volt hooger ligt dan de baan, waarin het zich normaal beweegt. In *fig. 2* zijn schematisch de energieën van de verschillende electronenbanen van natrium aangegeven en in *fig. 3* de energietoestanden van het atoom als geheel beschouwd, welke optreden, wanneer een der electronen overgaat van zijn oorspronkelijke baan naar een van de onbezette banen, waarvan de energieën in fig. 2 met stippellijntjes zijn aangegeven. Dergelijke overgangen, veroorzaakt door absorptie van straling (licht of röntgenstralen), zijn door pijlen aangeduid. Onder het schema van de energieniveaus is het absorptiespectrum geteekend. Dit spectrum bestaat uit een aantal groepen van lijnen, welke convergeeren naar een grensfrequentie, die het begin vormt van een gebied van continue absorptie (zg. absorptiekant).

Naast betrekkelijk eenvoudige gevallen, zooals dat van natrium, zijn er ook meer gecompliceerde. In fig. 2 hebben wij reeds aangegeven, zonder er verder op in te gaan, dat de L-schaal twee groepen banen bevat met verschillende energie. Zoo bevat de complete M-schaal 3, de complete N-schaal 4 ondergroepen enz. De maximale bezetting dier deelgroepen met electronen is voor iedere schaal dezelfde, met de laagste te beginnen steeds 2, 6, 10, 14, ... Nemen wij nu als voorbeeld van een gecompliceerd geval het driemaal geïoniseerde atoom van chroom (Cr^{3+}), dat de luminescentie van robijn veroorzaakt. Bij dit ion zijn de K- en de L-schaal volledig met electronen bezet, evenals de twee eerste ondergroepen van de M-schaal. De derde ondergroep telt echter slechts 3 van de 10 electronen, die zij maximaal zou mogen bevatten. In *fig. 4* is deze toestand zoo goed mogelijk op schaal weergegeven.

Ook het chroom-ion kan in aangeslagen toestanden overgaan, waarbij de energie-inhoud grooter is dan de normale. Zien wij af van de röntgenabsorptie, dan kan dit in de eerste plaats gebeuren, doordat een van de zwakst gebonden electronen van de M-schaal zich naar een onbezette hoogere baan (bijv. een N-baan) begeeft. Er zijn echter ook toestanden met energie-inhoud grooter dan de normale, die hierdoor ontstaan, dat de 3 electronen in de zwakst gebonden M-banen zich slechts, wat hun bewegingswijze betreft, anders ten opzichte van elkaar groepeeren. In *fig. 5* zijn een aantal dezer energietoestanden van het chroom-ion weergegeven, en wel onder *a* de toestanden, die ontstaan door hergroepeering in de M-schaal, en onder *b* de toestanden, welke ontstaan, als een electron uit de M-schaal naar een N-baan wordt gebracht. Aangezien zulke energie-toestanden veelal aanleiding geven tot absorptie in het zichtbare spectraalgebied, noemt men ionen met onvolledig bezette ondergroepen ook wel gekleurde ionen.

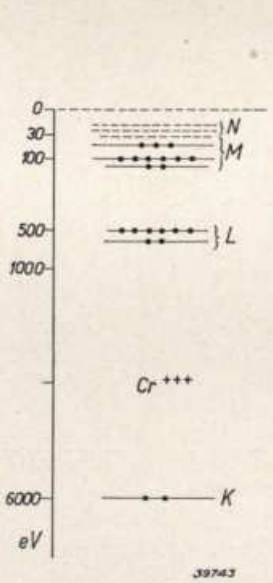

Fig. 4

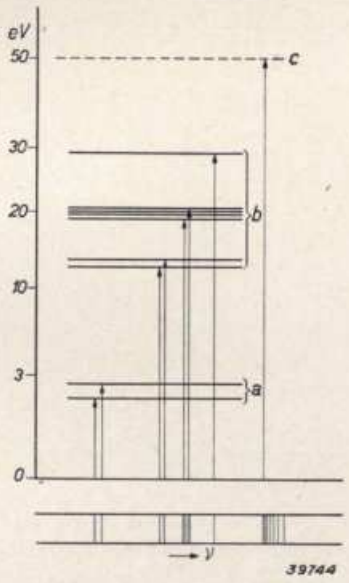

Fig. 5

Fig. 4. Energieën der electronenbanen in het driemaal geioniseerde chroom-atoom.

Fig. 5. Energietoestanden van Cr^{3+} (niet-lineaire schaal).
a toestanden, ontstaan door hergroepeering van M-electronen,
b toestanden, ontstaan door verplaatsing van een M-electron naar een N-baan,
c ionisatiegrens van het M-electron.
Toestanden, die ontstaan door verplaatsing van een L- of K-electron, zijn niet aangegeven. Onder het energieschema het daarbij behoorende absorptiespectrum (schematisch).

Energietoestanden van kristallen

De toestand, welke bestaat in een kristal, waarvan de bouwsteenen (atomen of ionen) regelmatig zijn gerangschikt op onderlinge afstanden van ongeveer 10^{-8} cm, kunnen wij het best benaderen, door uit te gaan van een soort geëxpandeerd kristalrooster, waarbij de bouwsteenen reeds volgens de eischen der symmetrie van het te beschouwen kristal zijn geplaatst, maar waarbij de afstanden zoo groot zijn, dat de ionen of atomen elkaar nog niet beïnvloeden. Laten wij eens zien, hoe bijv. het energieschema voor een kristal, dat is opgebouwd uit éénwaardige positieve ionen A^+ en éénwaardige negatieve ionen B^-, er uit ziet. Voor de energieën der afzonderlijke electronenbanen gelden dan de redeneeringen van de vorige paragraaf. Naast overgangen van een electron naar een hoogere baan binnen hetzelfde ion zijn nu echter ook overgangen denkbaar, waarbij een electron van een ion naar een an-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

der overgaat. Hierbij worden de ladingen der desbetreffende ionen veranderd. Bijv. wordt een positief ion A^+, dat een electron ontvangt, een neutraal atoom A; een negatief ion B^- wordt, door een electron op te nemen, tot een tweevoudig geladen ion B^{2-}. Willen wij deze overgangen in een schema van electronenenergieën weergeven, dan moeten wij naast de electronentoestanden der ionen A^+ en B^- ook die van A en B^{2-} opnemen. Dit is gebeurd in *fig. 6a*, waarbij echter van een weergave op schaal is afgezien en waarbij ook niet aan bepaalde ionen is gedacht.

De ligging van ieder niveau wordt bepaald door de energie, die noodig is om een electron uit het betreffende niveau van een atoom of ion naar het oneindige te brengen. In verband met deze definitie levert bij het aanduiden van een overgang tusschen twee niveaus de benaming van het niveau, dat het electron afgeeft, geen moeilijkheden op. Wordt het electron echter door een ion (bijv. A^+) opgenomen, dan moeten wij aan het betreffende onbezette niveau van dit ion de naam van het gevormde neutrale atoom geven (A). Immers per definitie wordt de ligging hiervan gegeven door de energie, die noodig is om uit dit neutrale atoom een electron naar het oneindige te brengen. Dit is echter juist het omgekeerde van de energie, die wordt verkregen als we uit het ion een atoom maken door toevoegen van een electron. De overgang van een electron uit een ion B^- naar een ion A^+ wordt dus in het energieschema gegeven door de overgang van het niveau B^- naar het niveau A.

Mogelijke overgangen tusschen de niveaus van fig. 6 zijn:

$$A^+ + \varepsilon_1 \rightarrow A^{+*}\ ^{4})$$
$$B^- + \varepsilon_2 \rightarrow B^{-*}$$
$$A^+ + A^+ + \varepsilon_3 \rightarrow A^{2+} + A$$
$$B^- + B^- + \varepsilon_4 \rightarrow B + B^{2-}$$
$$A^+ + B^- \rightarrow A + B + \varepsilon_5$$
$$A^+ + B^- + \varepsilon_6 \rightarrow A^{2+} + B^{2-}$$

Wij zien, dat bij het vijfde proces energie vrijkomt. Hier komt duidelijk tot uiting, dat positieve en negatieve ionen naast elkaar niet stabiel zijn, als er geen wisselwerking tusschen beide bestaat. Dit is in te zien als men bedenkt, dat de vorming van een positief ion uit een neutraal atoom meestal meer energie kost, dan er vrijkomt als een electron bij een neutraal atoom wordt gevoegd onder vorming van een negatief ion (er zijn zelfs vele gevallen, waarin dit laatste proces eveneens energie kost!).

Laten wij nu de ionen van het geëxpandeerde rooster elkaar naderen, totdat een kristal is gevormd, waarbij de ionen op normale afstanden (ca 10^{-8} cm) staan. Tusschen de ionen treden dan electrostatische aantrekkingskrachten in werking. In de eindtoestand, het normale kristal, is ieder positief ion omgeven door een aantal negatieve (bij NaCl bijv. 6) en ieder negatief ion door een aantal positieve. Welswaar bevinden zich op grootere afstand ionen van hetzelfde teeken als het beschouwde ion, maar het resultaat zal toch zijn, dat de potentieele energie der electronen op de plaats van een positief ion is gestegen en op de plaats van een negatief ion is gedaald. Als gevolg hiervan moeten in ons diagram de electronenenergieniveaus van A stijgen ten opzichte van die van B^- en wel met een bedrag van de orde van grootte van 10 eV. In fig. 6*b* is dit schematisch aangegeven. Men ziet, dat tengevolge van de onderlinge aantrekking der ionen nu het niveau B^- beneden A is gekomen [5]).

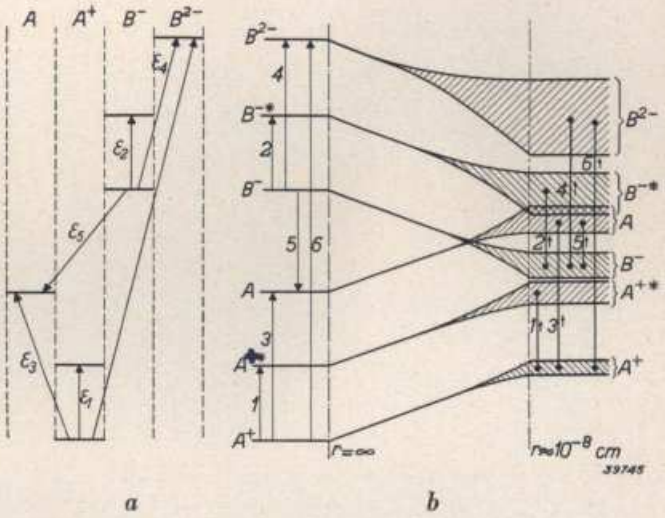

Fig. 6. Schema van de mogelijke energietoestanden van de zwakst gebonden electronen van een positief ion A^+, een neutraal atoom A en negatieve ionen B^- en B^{2-}; *a*) in vrije toestand, *b*) tot een kristal vereenigd.

Naast de verandering der onderlinge ligging der niveaus is in fig. 6*b* nog een tweede effect aangeduid, nl. een verbreeding van de niveaus. Dit effect is van meer gecompliceerde aard en werd pas door de moderne atoomtheorie (golfmechanica) verklaard. Het hangt daarmee samen, dat bij nadering der ionen de electronenbanen elkaar gedeeltelijk bedekken (overlappen). Ieder niveau valt daarbij uiteen in een zeer groot aantal deelniveaus, namelijk evenveel als er ionen van dezelfde soort in het kristal zijn. Ieder deelniveau kan in het algemeen hoogstens door twee electronen worden bezet. Het

[4]) Een * stelt hierbij een aangeslagen atoom of ion voor.

[5]) Onze teekening is slechts een schets en dus min of meer willekeurig. Inderdaad zijn er gevallen, waarbij de „overkruising" van A en B^- niet zou plaats hebben. Dit beteekent dan, dat het uitgangspunt verkeerd is geweest en dat men niet te doen had met een ionenkristal, maar met een kristalrooster, dat uit atomen bestaat, die elkaar door zoogenaamde homoeopolaire bindingskrachten aantrekken.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

geheel van alle bij elkaar behoorende deelniveaus, die uit één atoomniveau zijn ontstaan, noemt men een energie-band. Uit hetgeen gezegd is over de oorzaak van de verbreeding volgt tevens, dat deze

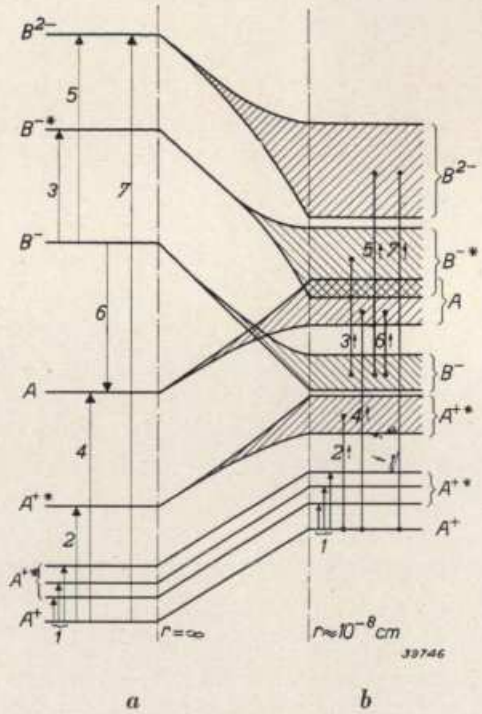

Fig. 7. Als fig. 6, maar voor het geval, dat de ionen A+ „gekleurde" ionen zijn.

het grootst zal zijn voor die electronenniveaus, waarvoor de bijbehoorende banen zich het verst buiten het ion uitstrekken. De niveaus van de sterkst gebonden electronen, welke zeer dicht bij de kern blijven, zijn dus zeer weinig verbreed. Hetzelfde geldt voor de zwakker gebonden electronen, indien de baanvorm van dien aard is, dat het electron zich niet bijzonder ver buiten de omtrek van het ion begeeft. Dit is onder anderen het geval voor de zwakst gebonden M-electronen van het boven behandelde Cr^{3+}-ion en voor de zwakst gebonden N-electronen der zeldzame aardatomen. Zijn deze atomen van het gekleurde type, waarbij verschillende energie-toestanden mogelijk zijn tengevolge van verschillende orientaties van de banen der M-electronen of N-electronen, ten opzichte van elkaar of van de banen der overige electronen, dan brengt dit met zich mede, dat de overgangen tusschen deze energietoestanden zich als het ware binnenin het atoom (ion) afspelen, zonder dat het geheele kristal als zoodanig daaraan deelneemt. In *fig. 7a* is schematisch het systeem van electronenniveaus gegeven voor de combinatie: gekleurde positieve ionen en ongekleurde negatieve ionen, en in fig. *7b* het energiebandensysteem van een uit deze ionen opgebouwd kristal. Ook negatieve gekleurde ionen komen voor (NO_3^-). In het algemeen is daar de isolatie der desbetreffende electronenbanen minder sterk, zoodat de energieniveaus tot banden verbreed zijn.

Absorptiespectrum van kristallen

Bestralen wij een kristal met licht, dan zal, analoog aan hetgeen wij bij de atomen en ionen hebben gezien, slechts dan absorptie plaatsvinden, als de grootte van het quantum $h\nu$ overeenkomt met het energieverschil tusschen een bezette en een onbezette band.

Daar de positie der banden afhangt van de aard der ionen, van de kristalstructuur en van de aard van het kristalrooster, zal hierdoor eveneens bepaald worden, welke overgangen de minste energie kosten.

In een normaal ionenkristal zal meestal het absorptiespectrum er zoo uitzien als in *fig. 8* (overeenkomende met het geval van fig. 6) is geschetst. De laagste absorptiefrequentie komt hier overeen met de met 5 aangeduide overgang van een electron uit de band der negatieve ionen naar die der positieve ionen. Alle overige absorptiebanden liggen, elkaar min of meer overdekkend, bij hoogere frequenties.

Voor een kristal, waarbij gekleurde ionen tot de bouwsteenen behooren, is in *fig. 9* (overeenkomende met fig. 7) het absorptiespectrum aangegeven. Behalve breede absorptiebanden, waarbij ondersteld is, dat de band met de laagste frequentie weer overeenkomt met de overgang van B^- naar A^+ (onder vorming van A) treffen wij nu ook min of

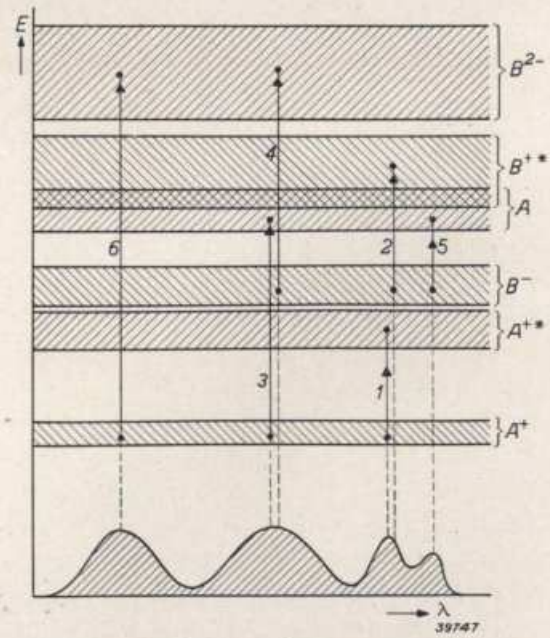

Fig. 8. Energiebanden der electronentoestanden van het kristal uit fig. 6 met daaronder het absorptiespectrum.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

meer scherpe absorptielijnen aan, welke het gevolg zijn van inwendige overgangen in de gekleurde ionen. In het schema van fig. 9 is ondersteld, dat deze absorptielijnen aan de langgolvige kant van de kristal-absorptiebanden zijn gelegen (dit geval is onder anderen gerealiseerd bij de meeste zouten der

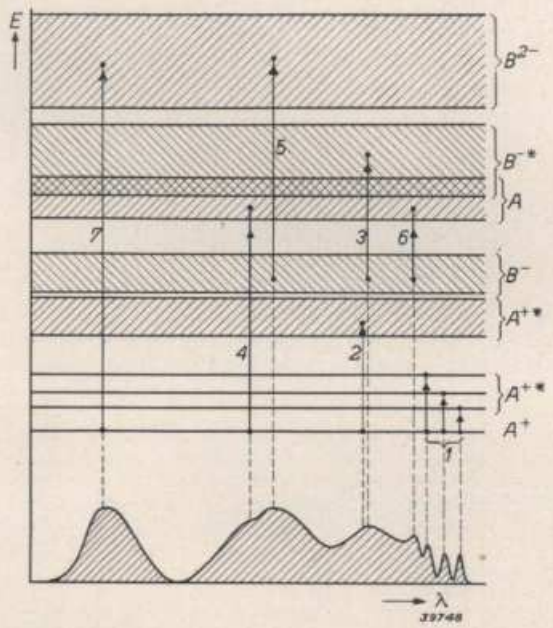

Fig. 9. Energiebanden en absorptiespectrum van een kristal met „gekleurde" positieve ionen.

zeldzame aarden, bijv. $SmCl_3$). Het zal wel duidelijk zijn, dat het niet altijd zoo behoeft te zijn. In die gevallen echter, waarin de scherpe absorptielijnen van de ionen in het gebied der kristal-absorptie vallen, zijn ze natuurlijk onwaarneembaar. Ook in het geval van gekleurde negatieve ionen worden vaak aan de langgolvige zijde van het spectrum afzonderlijke absorptiebanden van deze ionen waargenomen. Zoo vertoonen $CaWO_4$ en $NaNO_3$ absorptiebanden in het nabije ultraviolet, welke zijn toe te schrijven aan electronenovergangen binnen de WO_4^{2-} resp. NO_3^- groep, terwijl de echte kristalabsorptiebanden dezer kristallen in het kortgolvige ultraviolet gelegen zijn.

Electronenenergieën en absorptie van gestoorde kristallen

Zooals wij in de inleiding zagen, treedt in vele gevallen luminescentie op in verband met de storing van een kristal door afwijkingen in de stoechiometrische samenstelling (onbezette ionenplaatsen in het rooster en daardoor plaatselijke overmaat van de andere ionensoort), of doordat vreemde ionen in het kristalrooster zijn opgenomen. Dit laatste kan nog op twee verschillende manieren plaats hebben, namelijk:

a) doordat vreemde ionen in de plaats zijn getreden van ionen van het grondmateriaal (voorbeelden: ZnS, waarin Zn-ionen voor een klein gedeelte door Mn zijn vervangen [6]) en Al_2O_3, waarbij enkele Cr-ionen de plaatsen van Al hebben ingenomen);

b) doordat vreemde ionen tusschen de ionen van het rooster zijn gedrongen (zich op zoogenaamde tusschenroosterplaatsen bevinden; een voorbeeld hiervan is ZnS, waaraan een zeer kleine hoeveelheid Cu of Ag is toegevoegd).

Als gevolg van een van deze twee oorzaken kunnen de energiebanden in de naaste omgeving van deze gestoorde plaatsen verschuivingen ondergaan, zooals in *fig. 10a* is aangeduid. Over de grootte van deze verschuivingen, dus over de plaatselijke ligging van de energieniveaus ten opzichte van het algemeene bandenschema, valt weinig te voorspellen. Wij kunnen echter vooruit zeker zijn, dat wij van deze extra niveaus alleen iets zullen bemerken, wanneer ze gelegen zijn tusschen de hoogste bezette band en de laagste onbezette band van het ongestoorde kristal, zooals het bezette niveau *D* en het onbezette niveau *F* in fig. 10*a*. In dit geval kunnen zij aanleiding geven tot overgangen, zooals door *2* en *3* in fig. 10*a* zijn aangegeven. Deze overgangen worden in het absorptiespectrum als een uitlooper van de kristalabsorptie (overgang *1* in fig. 10*a*) naar de zijde der groote golflengten waargenomen.

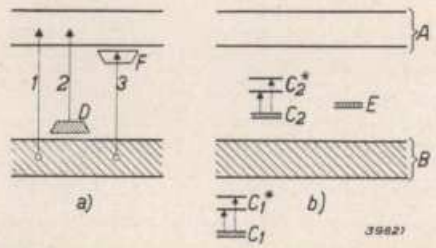

Fig. 10. *a*) Storing van de bezette en de onbezette band. *1* kristalabsorptie, *2* overgang van een bezet stoorniveau naar de leege roosterband, *3* overgang van de volle roosterband naar een leeg stoorniveau.
b) Mogelijke liggingen van de electronenniveaus van ingebouwde gekleurde en ongekleurde ionen. C_1, C_2 gekleurde ionen, *E* ongekleurde ionen.

De ingebrachte vreemde ionen of de aanwezige overschot-ionen zijn zelf ook dragers van electronen, die weer in verschillende toestanden kunnen verkeeren, waaraan (locale) energieniveaus beantwoorden. Ook van de ligging van deze niveaus is in het algemeen weinig te zeggen. Zeker is echter, dat het laagste bezette niveau gelegen moet zijn

[6]) In tegenstelling met de spectra van de meeste andere atomen en ionen is het spectrum van Mn^{2+} slechts zeer onvolledig onderzocht. Daarom werd in fig. 3 Cr^{3+} gekozen in plaats van het veel meer voorkomende Mn^{2+}.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

beneden de laagste onbezette energieband van het kristal, daar anders een electron spontaan zou overgaan van het vreemde ion naar de onbezette band onder vorming van een hooger geïoniseerd ion. Betreft het vreemde gekleurde ionen, dan kunnen naast het grondniveau en op betrekkelijk geringe afstand daarvan weer niveaus voorkomen, beantwoordende aan anders georienteerde banen of aan banen van kleinere bindingsenergie op de wijze, zooals boven voor het geval van Cr^{3+} werd besproken.

In fig. 10*b* zijn door C_1 en C_2 twee mogelijke liggingen van de energieniveaus van een vreemd gekleurd ion aangegeven en door E een mogelijke ligging van een niveau van een ongekleurd ion. Bij de kwalitatieve beschouwing van de energieniveaus van vreemde ionen doet het er in wezen weinig toe, of deze tot het regelmatige rooster zijn gaan behooren, dan wel in het tusschenrooster een plaats hebben gevonden resp. op een plaats, waar de regelmaat van het kristal reeds was verbroken.

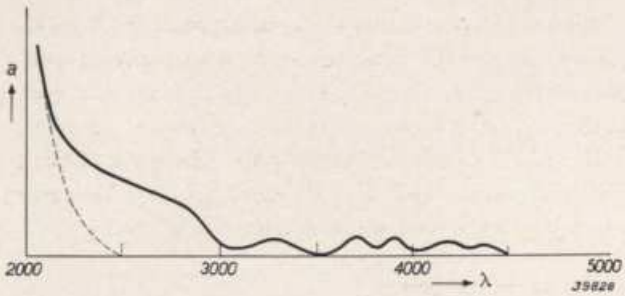

Fig. 11. Absorptiespectrum van Zn_2SiO_4-Mn_2SiO_4 met 1% Mn.

Kwantitatief kunnen er verschillen optreden (hoogte en onderlinge ligging van niveaus), waarop wij hier niet verder zullen ingaan. Is, zooals in fig. 10*b* bij C_1 en C_2 is aangeduid, de afstand der niveaus van het vreemde ion kleiner dan de kleinste afstand tusschen een leege en een bezette kristalband, dan kunnen aan de langgolvige zijde van het kristalabsorptiespectrum weer min of meer scherpe absorptiebanden van het vreemde ion worden waargenomen, evenals in het geval van een kristal, dat geheel uit gekleurde ionen is opgebouwd (fig. 9). Voor het geval, dat de vreemde ionen op roosterplaatsen staan en dus ionen van het grondmateriaal vervangen, kan het zelfs voorkomen, dat van het geval van fig. 10 een geleidelijke overgang mogelijk is naar dat van fig. 9, nl. wanneer een regelmatig mengkristal wordt gevormd, waarin men het percentage van de vreemde ionen geleidelijk laat toenemen [7]). Als voorbeeld van absorptie door ingebouwde gekleurde ionen geven wij in *fig. 11* nog het absorptiespectrum van het mengkristal Zn_2SiO_4-Mn_2SiO_4 (willemiet). Men neemt (bij $\lambda<2500$ Å) de absorptie waar, die te danken is aan de overgang van SiO_4^{4-} naar Zn^{2+}, bij $2500<\lambda<3000$ Å de overeenkomstige absorptieband voor de overgang van SiO_4^{4-} naar Mn^{2+} en tenslotte bij $\lambda>3000$ verschillende smalle en zwakke absorptiebanden, die aan het Mn^{2+}-ion zelf zijn toe te schrijven. Daar in al deze golflengtegebieden absorptie van licht fluorescentie tengevolge heeft, kunnen wij het absorptiespectrum ook door middel van fluorescentie zichtbaar maken. *Fig. 12* vertoont een dergelijk beeld.

Fig. 12. Aanslagspectrum van willemiet (Zn_2SiO_4-Mn_2SiO_4): *a* met $1^0/_{00}$ Mn_2SiO_4, twee verschillende belichtingstijden *b* met $1^0/_0$ Mn_2SiO_4.
Dit spectrum is verkregen door het continue spectrum van een waterstofbuis te projecteeren op een dunne laag willemiet, die van de gevoelige laag van een fotografische plaat slechts gescheiden is door een groen gelatinefilter, dat uitsluitend het fluorescentielicht van het willemiet doorlaat.

Fluorescentieproces

Zooals reeds eerder werd opgemerkt, treedt bij de zooeven beschouwde kristallen, die vreemde ionen bevatten, in de regel fluorescentie op, niet alleen wanneer wordt bestraald met licht van de golflengte der specifieke absorptiebanden van het ion (zoo deze aanwezig zijn), maar ook wanneer wordt bestraald met licht, waarvan de golflengte in het kristalabsorptiegebied gelegen is. Welke voorstelling moeten wij ons in dit laatste geval van het mechanisme der fluorescentie maken? In de eerste plaats wordt in het kristalabsorptiegebied door absorptie van een lichtquant een electron overgebracht van bijv. een ion B^- naar een ion A^+, zooals in *fig. 13a* bij *1* is aangeduid:

$$A^+ + B^- + h\nu \rightarrow A + B.$$

Het electron begeeft zich daarna naar een van de onderste niveaus van de leege band (*2*), waarbij een eventueel overschot aan energie als warmtebeweging aan het kristal wordt overgedragen, en verdeelt zich over het geheele kristal. Een andere wijze van voorstellen is, dat het electron in deze energietoestand van ion tot ion wordt doorgegeven:

$$A_1+A_2^+ +A_3^+ \rightarrow A_1^+ +A_2+A_3^+ \rightarrow A_1^+ +A_2^+ +A_3 \rightarrow \text{enz.}$$

[7]) Een zeer fraai voorbeeld is de absorptie van mengkristallen van lanthaniumfluoride (LaF_3) en ceriumfluoride (CeF_3), waarvan het spectrum karakteristieke absorptiebanden bevat, die aan Ce^{3+}-ionen zijn toe te schrijven en die bij verhooging van de cerium-concentratie geleidelijk overgaan in de karakteristieke absorptie van zuiver CeF_3.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

Op geheel overeenkomstige wijze zal de leege plaats, die ontstaan is door de neutralisatie van B^-, zich door het kristal verplaatsen, nadat (*3*) het leege

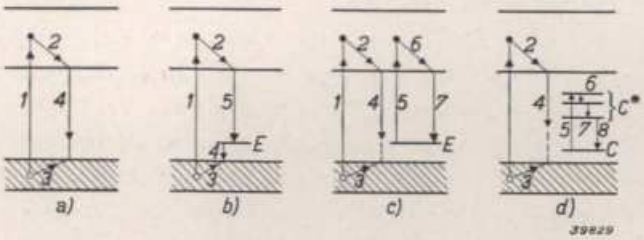

Fig. 13. Mogelijke overgangen in een kristal van ZnS-type.
a) Zonder bijmengsels;
b) met ingebouwde „ongekleurde" ionen;
c) idem, gesensibiliseerde fluorescentie;
d) als *c*, maar voor „gekleurde" ionen.

niveau zich naar boven in de bezette band begeven heeft:

$$B_1 + B_2^- + B_3^- \rightarrow B_1^- + B_2 + B_3^- \rightarrow B_1^- + B_2^- + B_3 \rightarrow \text{enz.}$$

In een geheel ongestoord kristal zouden van nu af voor het electron twee mogelijkheden open staan:

a) terugkeer naar de open plaats in de onderste band onder uitstraling van licht van ongeveer dezelfde frequentie als het geabsorbeerde licht (*4*);

b) terugkeer als in a), echter zonder straling, waarbij de vrijkomende energie in trillingen van het kristaltralie (warmtetrillingen) wordt omgezet.

Beide processen komen voor. Het proces b) is de normale omzetting van geabsorbeerd licht in warmte. Het proces a) is bij sommige kristallen (CdS) bij lage temperatuur waargenomen.

Is het kristal gestoord door vreemde ionen (of door een stoechiometrisch overschot van eigen ionen) en beantwoorden aan deze ionen energieniveaus, gelegen tusschen de beide banden (bezet en onbezet) van het kristal, dan kan emissie van fluorescentielicht op verschillende wijze plaats hebben. In de eerste plaats kan (fig. 13*b*), nadat een electron uit de volle naar de leege band is overgegaan (*1*, *2*, *3*) de leege plaats in de onderste band worden aangevuld door een electron, afkomstig uit het bezette niveau E (*4*). De energie, die daarbij vrijkomt, wordt aan het kristal als warmte afgestaan. Daarna kan het electron, dat zich in de leege band bevindt, onder straling (*5*) terugkeeren naar het nu leege niveau E.

In de tweede plaats is het denkbaar, dat een electron uit de leege band naar de leege plaats in de bezette band terugkeert, maar zoo, dat een deel van de energie wordt gebruikt om een electron van het niveau E in een hooger niveau te brengen, terwijl het overschot als warmtetrilling aan het rooster wordt afgegeven.

Een dergelijk proces is bij vrije atomen bekend onder de naam „gesensibiliseerde fluorescentie". In een mengsel van kwik- en thalliumdamp kunnen door lichtabsorptie ($\lambda = 2537$ Å) kwikatomen in een toestand 4,9 eV boven de normale toestand worden gebracht, die door botsingen met vreemde atomen kan overgaan in een toestand bij 4,7 V, waarbij de kans op terugkeer onder straling zeer gering is („metastabiele" toestand). Ontmoet nu een metastabiel kwikatoom een thalliumatoom, dan draagt het zijn energie daaraan over, gedeeltelijk in de vorm van aanslagenergie, gedeeltelijk in de vorm van translatie-energie (warmte). Het aangeslagen thallium-atoom straalt vervolgens in zijn eigen frequentie, waarbij het eveneens in de normale toestand terugkeert.

In fig. 13*c* is dit proces geteekend voor een enkel niveau (ongekleurd ion), in 13*d* voor een gekleurd ion.

Welk proces voor de emissie onder medewerking van vreemde ionen ook wordt ondersteld, steeds zal voor het tot stand komen van het emissieproces essentieel zijn de samenwerking van een electron (in de leege band) en van een leege plaats (in de volle band). Dit is de oorzaak, dat het proces van de emissie in deze gevallen, wat het verloop met de tijd betreft, overeenkomst vertoont met een bimoleculaire chemische reactie. In een vroegere mededeeling is hierop reeds uitvoeriger ingegaan. Daarentegen vertoont het fluorescentieproces, dat bij bestraling in de karakteristieke absorptiebanden van gekleurde ionen wordt opgewekt, het karakter van een monomoleculaire reactie.

De kleur der emissie

Bij het zooeven besproken geval van emissie onder medewerking van vreemde ionen zal het duidelijk zijn, dat men voor niet gekleurde ionen (niveau E in fig. 13*b* en *c*) moet verwachten, dat de frequentie van het uitgezonden licht sterk afhangt van de hoogte van de leege band boven het bezette niveau E van het ion. Veranderingen in de ligging van deze band (bijv. bij vervanging van het grondmateriaal door een soortgelijk materiaal van gewijzigde samenstelling) doet zijn invloed op de kleur van het geëmitteerde licht op duidelijk uitgesproken wijze gelden. Een fraai voorbeeld hiervan leveren mengkristallen van ZnS en CdS, geactiveerd met Cu of Ag. Bij deze kristallen verplaatst zich met toenemend Cd-percentage de grens van de kristalabsorptie (λ_g) naar grootere golflengten. Zooals uit de tabel blijkt, schuiven hierbij, zoowel bij Cu als bij Ag als activator, de maxima der emissie (λ_m) in dezelfde richting op.

Bij de gekleurde ionen mag men op grond van het boven meegedeelde geen beïnvloeding van de kleur der emissie door verandering van het grondmateriaal verwachten. De emissie voltrekt zich

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

atoom-procenten ZnS	atoom-procenten CdS	λ_g Å	λ_m(Ag) Å	λ_m(Cu) Å
100	0	3360	4600	5230
85	15	3640	4920	5790
68	32	3920	5410	
50	50	4270	6000	
33	67	4700	6550	

immers door overgangen tusschen niveaus, die beantwoorden aan in meerdere of mindere mate ongestoorde bewegingen van de electronen binnen eenzelfde ion. Toch zijn hier ook kleurveranderingen waargenomen, die vermoedelijk op een andere wijze tot stand komen. In de eerste plaats merken wij op, dat bij een stof als willemiet de absorptiebanden van het Mn^{2+} ion in het ultraviolet zijn gelegen, terwijl het emissielicht groen is. Men kan dit aldus interpreteeren (fig. 13*d*): primair wordt door lichtabsorptie een gekleurd ion (energieniveau *C*) gebracht in een der hoogst gelegen aangeslagen toestanden. Vandaar gaat het via tusschengelegen niveaus over naar het laagstgelegen aangeslagen niveau, van waar het electron onder straling terugkeert naar de grondtoestand.

De overgang van het ééne niveau op het daaronder gelegen niveau kan men zich denken te gebeuren direct onder afgifte van het teveel aan energie aan het kristalrooster in de vorm van warmte, of via processen van herhaalde emissie en absorptie. Dit laatste is mogelijk, doordat ook hier verwacht mag worden, dat tengevolge van de medewerking van het kristaltralie de emissielijn, beantwoordende aan een bepaalde absorptie-overgang, iets ten opzichte van de absorptielijn naar lange golflengten verschoven wordt en dus juist kan samenvallen met een volgende absorptielijn of smalle absorptieband. Met zekerheid valt hier niets over te zeggen.

Wanneer er nu meer dan één toestand is, waaruit tenslotte terugkeer onder emissie van straling mogelijk is, dan treden in emissie verschillende concurreerende emissiebanden op, die, wanneer ze een zekere breedte vertoonen, zooals meestal het geval is, over elkaar heen kunnen vallen en schijnbaar tot één band kunnen versmelten. Treedt er dan tengevolge van de invloed van de omgeving op de electronenbeweging in het ion bij verandering van het grondmateriaal een verandering in de overgangskansen voor de beide emitteerende niveaus op, dan zal dit een verandering in de verdeeling van de energie over de twee emissiebanden tengevolge hebben, met als resultaat een verschuiving van het maximum en een wijziging van de kleur. Voorbeelden van dit gedrag zijn: De afhankelijkheid van de kleur der emissie bij ZnSMnS en bij (ZnMn)-silicaat als functie van het mangaangehalte en van (ZnBeMn)-silicaat als functie van het beryllium-gehalte.

Fosforescentie

Ook van het verschijnsel der fosforescentie verschaft het geschetste beeld der energiebanden een bruikbare verklaring. Hierbij spelen onbezette gestoorde niveaus (*F* in *fig. 14*) een rol. Het is nl.

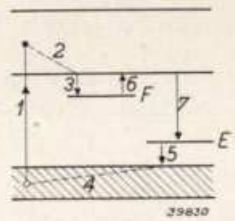

Fig. 14. Mechanisme der fosforescentie.

mogelijk, dat het electron uit de leege band hierin terecht komt (fig. 14, *3*), terwijl de open plaats uit de leege band door het electron uit *E* is aangevuld (*5*). Dan is terugkeer uit *F* naar *E* niet mogelijk, als *E* en *F* niet ruimtelijk op zeer korte afstand bij elkaar liggen.

Terugkeer kan dan nog slechts geschieden, doordat het electron eerst weer uit *F* naar de leege band teruggebracht wordt (*6*), hetgeen energie kost en dus alleen bij toevoer van energie, bijv. uit de warmtevoorraad van het kristalrooster, mogelijk is. Ook onder invloed van bestraling met infrarood of zichtbaar licht, kan terugkeer uit *F* naar de leege band geschieden.

Is het electron in de leege band, dan is weer de gelegenheid van emissie geschapen (*7*). Bij voldoend lage temperatuur en afwezigheid van uitwendige bestraling kan de toestand, waarbij het electron zich in *F* bevindt en het kristal dus een zekere overmaat van energie in reserve bevat, geruime tijd voortduren.

Literatuur over luminescentie

W. de Groot, Philips techn. T. **3**, 129, 1938 (fluorescentie).

J. H. Gisolf en W. de Groot, Philips techn. T. **3**, 245, 1938 (fluorescentie en fosforescentie).

A. A. Kruithof, Philips techn. T. **6**, 65, 1941 (luminescentielampen).

P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Springer Berlijn 1928, Handbuch der Physik, bd 23, deel 1, Springer Berlijn 1933.

P. Lenard, Schmidt, R. Tomaschek, Handbuch der Experimentalphysik bd 23, deel 1, Akad. Verl. Leipzig 1928.

F. Fritz, Leuchtfarben, Bodenbender, Berlijn 1940.

N. Riehl, Lumineszenz, Springer, Berlijn 1941.

F. A. Kröger, Luminescence of solids containing manganese (diss. Amsterdam 1940).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

EENIGE BIJZONDERHEDEN BIJ HET RICHTINGSHOOREN

door K. de BOER en A. TH. van URK. 534.76

Terwijl het tot stand komen van een richtingsgewaarwording bij het luisteren wordt verklaard door de tijds- en intensiteitsverschillen tusschen de geluidsbijdragen, welke de beide ooren ontvangen, moeten voor het localiseeren „vóór" en „achter" andere effecten te hulp komen. Eenige effecten, die hierbij een rol kunnen spelen, worden nader onderzocht met behulp van een vroeger in dit tijdschrift beschreven opstelling voor stereofonische geluidsweergave.

Bij het luisteren naar een geluidsbron, die niet in het middenloodvlak van het hoofd van den luisteraar is gelegen maar onder een hoek α met dit vlak (*fig. 1*), worden de beide ooren niet gelijktijdig en niet met dezelfde sterkte door het geluid getroffen. Zooals in een vroeger artikel in dit tijdschrift uitvoerig werd besproken [1]), is hoofdzakelijk aan deze tijds- en intensiteitsverschillen de richtings-gewaarwording te danken, die bij het hooren optreedt.

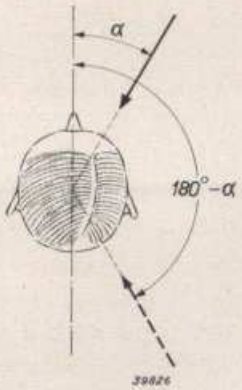

Fig. 1. Geluid uit een richting, die een hoek α maakt met de kijkrichting van den luisteraar, bereikt de beide ooren op verschillende tijdstippen en (tengevolge van de buiging door het hoofd) met verschillende sterkte. Idealiseeren we het hoofd tot een bol, dan treedt bij de geluidsrichting $180°-\alpha$ hetzelfde tijds- resp. intensiteitsverschil op als bij de geluidsrichting α.

Bij beschouwing van fig. 1, waarin de vorm van het hoofd tennaastebij geïdealiseerd kan worden tot een bol, ziet men, dat de richting $180°-\alpha$, wat betreft tijds- en intensiteitsverschillen aan de beide ooren, aequivalent is met de richting α. Hieruit zou men concludeeren, dat het gehoor niet in staat kan zijn om tusschen twee dergelijke richtingen — een naar voren, een naar achteren — een onderscheid te maken. De ervaring leert evenwel, dat het gehoor wel degelijk een geluidsbron als „vóór" of „achter" kan localiseeren. Hoe is dit te begrijpen?

De eenvoudigste mogelijke verklaring gaat uit van het feit, dat het menschelijk hoofd in werkelijkheid eenige afwijkingen vertoont ten opzichte van de zuivere bolvorm. Met name wordt er een onsymmetrie veroorzaakt door de aanwezigheid der oorschelpen. Daar de oorschelpen voor geluidsgolven van heel korte golflengte, dwz. voor hooge tonen, een afschermende werking hebben, moeten van achteren komende geluiden in het algemeen een doffer timbre bezitten dan geluiden, die van voren komen. Dit verschil in timbre zou de luisteraar als verschil tusschen vóór en achter interpreteeren.

We hebben getracht deze verklaring te toetsen met behulp van een reeds vroeger in dit tijdschrift beschreven installatie voor stereofonische geluidsweergave [2]). Hierbij wordt gebruik gemaakt van een bolvormig „kunsthoofd", waarin aan de uiteinden van een horizontale diameter twee microfoons zijn gemonteerd. Elke microfoon is via een eigen versterker verbonden met één van twee telefoons op de ooren van den luisteraar. Kunsthoofd en luisteraar werden nu in verschillende vertrekken geplaatst, terwijl in het middenloodvlak van het kunsthoofd een geluidsbron (spreker) werd opgesteld (*fig. 2*). Daar het kunsthoofd geen oorschelpen

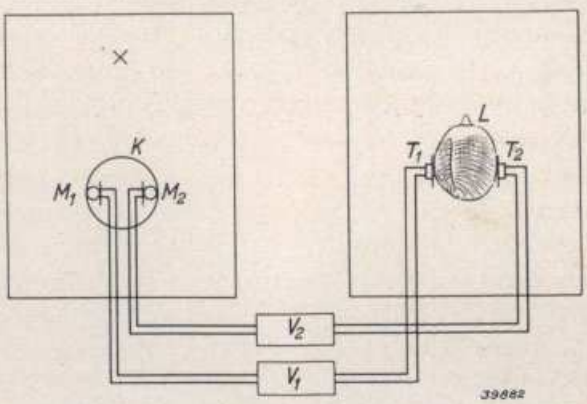

Fig. 2. Opstelling voor stereofonische geluidsweergave. In het middenloodvlak van het kunsthoofd K staat een spreker (×). Ieder van de twee microfoons M_1, M_2 van het kunsthoofd is via een eigen versterker V_1, V_2 verbonden met één der beide telefoons T_1, T_2 op de ooren van den waarnemer L, die in een ander vertrek geplaatst kan zijn. De waarnemer hoort in deze opstelling het geluid altijd van achteren.

[1]) K. de Boer, Stereofonische geluidsweergave, Philips techn. T. **5**, 112, 1940.

[2]) K. de Boer en R. Vermeulen, Een installatie voor een slechthoorende, Philips techn. T. **4**, 329, 1939. In dit artikel werd reeds gewezen op het probleem van het „vóór" en „achter" hooren en ook enkele der hier beschreven proeven werden daar reeds aangestipt.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

bezit, zou men volgens de gegeven hypothese moeten verwachten, dat de luisteraar bij deze proeven in het onzekere zal verkeeren, of het geluid van voren of van achteren komt.

Bij onze proeven bleek dit geenszins uit te komen. Alle proefpersonen hadden de volkomen scherpe gewaarwording, dat het geluid van achteren kwam, onverschillig of de spreker „vóór" of „achter" het kunsthoofd stond.

Maar nog erger: werd de bol van het kunsthoofd vervangen door een goed gemodelleerde kop, mèt oorschelpen (zelfs heele groote), dan nog bleef de waarnemer het geluid onfeilbaar steeds van achteren hooren.

Het is mogelijk, dat dit merkwaardige effect veroorzaakt wordt door het feit, dat wij gewend zijn een geluidsbron, die zich vóór ons bevindt, ook visueel te kunnen waarnemen en dus bij het ontbreken van de visueele waarneming tot het alternatief „achter ons" besluiten. Een tweede mogelijkheid is, dat door het beperkte frequentiegebied, waarin de gebruikte electro-acoustische apparatuur een vlakke karakteristiek heeft, ongewild een oorschelpen-effect wordt geïntroduceerd: het weergegeven geluid mist de hoogste hoorbare tonen en zou dus op den luisteraar een „doffe" indruk maken, die door hem als „geluid van achteren" wordt geïnterpreteerd.

Hoe dit ook zij, een beslissing, of de werking der oorschelpen een aandeel heeft in de onderscheiding van vóór en achter, is op deze wijze nog niet verkregen. Misschien zouden proeven met een apparatuur, welker frequentiekarakteristiek tot de hoorbaarheidsgrens van ca 16 000 per/sec vlak verloopt, het gewenschte antwoord leveren.

Intusschen bestaat er nog een andere verklaring voor de localisatie vóór of achter, nl. dat deze tot stand zou komen door onwillekeurige kleine bewegingen van het hoofd van den luisteraar [3]). In *fig. 3* is het effect van een dergelijke beweging verduidelijkt. Staat de geluidsbron rechts van het middenloodvlak, dan zal een draaiïng van het hoofd naar rechts het geluid dichter bij het middenloodvlak brengen, wanneer het schuin van voren komt (fig. 3*a*, *b*), en dezelfde draaiïng zal het geluid zich van het middenloodvlak doen verwijderen, wanneer het schuin van achteren komt (fig. 3*c*, *d*). De combinatie van twee waarnemingen tijdens de draaiïng van het hoofd levert dus een ondubbelzinnige beslissing over de richting van het geluid.

Ook deze hypothese kan zeer eenvoudig met de beschreven opstelling worden getoetst. Immers, deze opstelling heeft juist het voordeel, dat de verschillende effecten, die bij het natuurlijke hooren steeds gezamenlijk en min of meer buiten contrôle van den waarnemer optreden en welker invloed daardoor niet valt af te perken, nu afzonderlijk

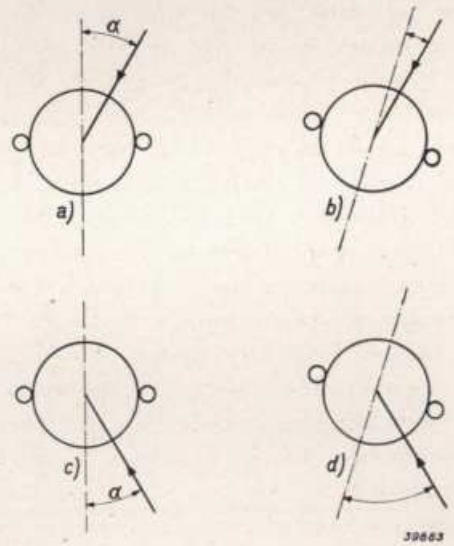

Fig. 3. Terwijl de twee in (*a*) en (*c*) aangegeven geluidsrichtingen door den waarnemer niet kunnen worden gescheiden, is na een kleine draaiïng van het hoofd gemakkelijk het verschil te constateeren (*b* en *d*).

kunnen worden nagebootst. Het effect van kleine draaiïngen van het hoofd wordt hier nagegaan door het kunsthoofd en het hoofd van den luisteraar synchroon om hun verticale as te laten schommelen. Het synchronisme kon zeer eenvoudig worden verkregen door den bij het kunsthoofd opgestelden spreker een hefboom in de handen te geven, waarmee hij het kunsthoofd naar rechts en links iets kan draaien in een rhythme, dat hij door hardop tellen aangeeft. De in het andere vertrek gezeten luisteraar hoort dit tellen in zijn hoofdtelefoon en draait zijn hoofd op dezelfde maat heen en weer. Het gevolg hiervan is nu inderdaad, dat de gewaarwording „geluid van voren" ontstaat, als het schommelen van kunsthoofd en luisteraarshoofd in fase geschiedt. Schommelen ze in tegenfase, wat op hetzelfde neerkomt als het in fase schommelen bij een diametraal tegenovergestelde plaatsing van den spreker ten opzichte van het kunsthoofd, dan hoort de luisteraar het geluid weer van achteren komen.

Het is dus wel zeer aannemelijk, dat ook bij het natuurlijke richtingshooren de luisteraar door onwillekeurige kleine draaiïngen van het hoofd het verschil tusschen vóór en achter constateert. Dergelijke draaiïngen van het hoofd treden bijv. vanzelf op, wanneer de waarnemer tracht de geluidsbron in het vizier te krijgen, maar ook zonder

[3]) J. L. van Soest, Physica **9**, 271, 1929; H. Wallach, J. Acoust. Soc. Amer. **10**, 270, 1939.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

dit maakt het hoofd wel steeds kleine, min of meer reflex-achtige bewegingen, die reeds het gewenschte effect kunnen leveren.

Het is bij de laatstbeschreven proeven zeer verleidelijk om te trachten het gehoor van de wijs te brengen, nl. door het kunsthoofd en het hoofd van den luisteraar niet op dezelfde wijze te bewegen. Het „in tegenfase" bewegen was daar al een voorproefje van, waarop het gehoor echter prompt van het juiste antwoord dient. Wat zal er nu gebeuren, wanneer we kunsthoofd en luisteraarshoofd met verschillende amplitude laten schommelen? Maken we de amplitude van het luisteraarshoofd heel klein of gelijk aan nul, terwijl het kunsthoofd met groote amplitude schommelt, dan ontstaat er niets nieuws: de luisteraar hoort eenvoudig het geluid heen en weer bewegen, overeenkomstig de relatieve draaiïng van den spreker ten opzichte van het kunsthoofd. Laten we echter omgekeerd het hoofd van den luisteraar schommelen, terwijl het kunsthoofd minder of heelemaal niet beweegt, dan treedt een nieuwe indruk op: het gehoor heeft de gewaarwording van een bepaalde geluidsrichting, die niet meer in het horizontale vlak ligt, maar een bepaalde elevatiehoek bezit.

Dit effect past geheel en al in het kader der gegeven theorie, wanneer men nog bedenkt, dat een bepaald tijds- en intensiteitsverschil van het geluid aan de beide ooren feitelijk niet alleen door één richting vóór (hoek α) en één richting achter (hoek $180°-\alpha$) kan worden gerealiseerd, zooals in de plattegrond in fig. 1 werd geschetst, maar door alle richtingen, die op een kegel met de halve openingshoek $90°-\alpha$ om de ooras zijn gelegen, zie *fig. 4*. De keuze uit al deze richtingen kan in het natuur-

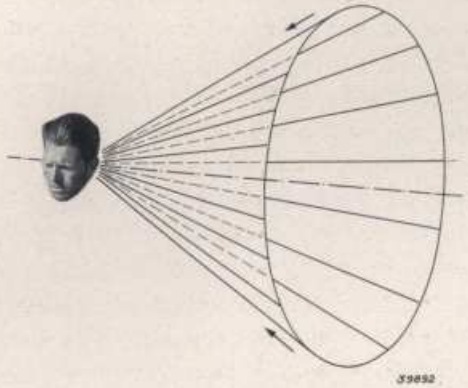

Fig. 4. Tijds- en intensiteitsverschillen zijn niet alleen voor één richting vóór en één richting achter even groot, maar voor alle richtingen, die de beschrijvende lijnen van een kegel rondom de ooras van den waarnemer voorstellen.

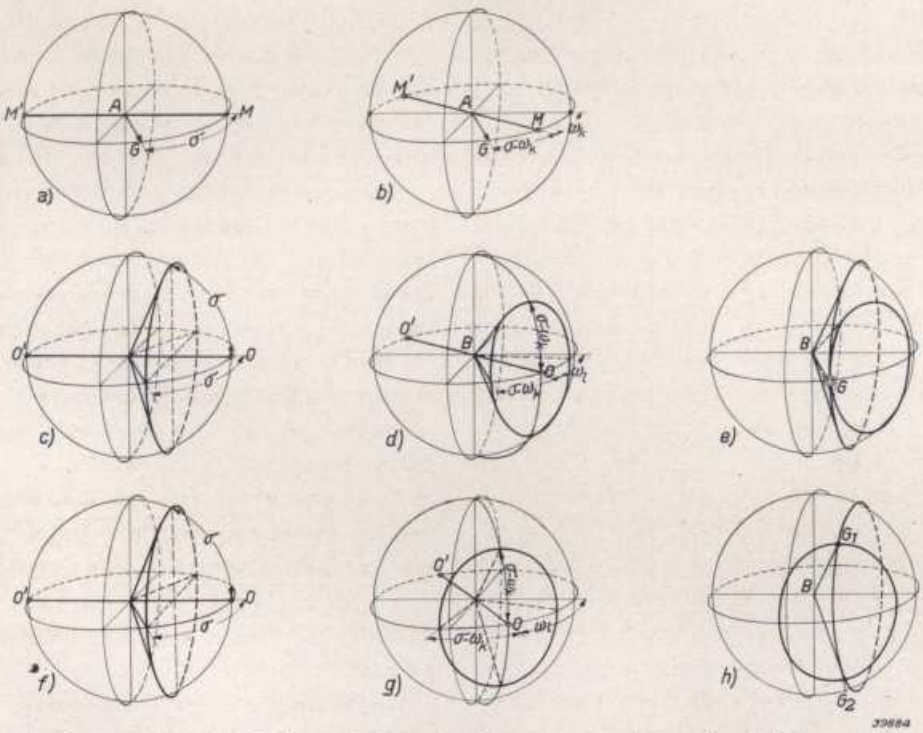

Fig. 5. *a* en *b*) Ooras MM' van het kunsthoofd en richting AG van de geluidsbron, vóór en na draaiïng van het kunsthoofd over een hoek ω_k.
c en *d*) Ooras OO' van den luisteraar en kegel der mogelijke geluidsrichtingen, vóór en na de gelijktijdige draaiïng van kunsthoofd (hoek ω_k) en luisteraarshoofd (hoek ω_l). Hier is $\omega_l = \omega_k$ ondersteld. *e*) De twee kegels raken elkaar langs de lijn BG.
f en *g*) Hetzelfde als in (*c*) en (*d*), echter voor het geval $\omega_l > \omega_k$. *h*) De twee kegels doorsnijden elkaar in twee lijnen BG_1 en BG_2, die naar boven resp. beneden van het horizontale vlak afwijken.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

lijke hooren worden bewerkstelligd met behulp van de reeds vermelde kleine draaiïngen van het hoofd. Bij elke stand van het hoofd behoort immers een bepaalde kegel van richtingen, en de werkelijke richting van de geluidsbron moet dus de gemeenschappelijke beschrijvende lijn van twee of meer dergelijke kegels zijn [4]).

Ook bij de proeven met het kunsthoofd treedt dit nu op. De geluidsbron staat in het horizontale vlak door de ooras van het kunsthoofd, in een richting, die een hoek σ maakt met de ooras (*fig. 5a*). De luisteraar moet de richting van het geluid kiezen op een kegel met de halve openingshoek σ, zie fig. 5*c* of *f*. Draait nu het kunsthoofd over een hoek ω_k (fig. 5*b*), dan is de hoek tusschen ooras en geluidsrichting $\sigma-\omega_k$ geworden, de nieuwe richtingskegel voor den luisteraar krijgt dus ook de halve openingshoek $\sigma-\omega_k$; de as van deze kegel is met het hoofd van den luisteraar meegedraaid, over een hoek ω_l. Is nu $\omega_l = \omega_k$ (fig. 5*d*), zooals in de aanvankelijk beschreven proeven, dan raken de oude en de nieuwe kegel elkaar in een lijn in het horizontale vlak, die een hoek σ met de oude oorasrichting maakt (fig. 5*e*). Het gehoor neemt hier geen elevatiehoek waar, maar heeft door de draaïing alleen de beslissing over vóór of achter verkregen. Is echter $\omega_l > \omega_k$, zie fig. 5*g*, dan doorsnijden klaarblijkelijk de oude en de nieuwe kegel elkaar in twee beschrijvende lijnen, die een bepaalde hoek ϑ naar boven of beneden met het horizontale vlak maken (fig. 5*h*) [5]).

De elevatiehoek, die men bij het uitvoeren van de proef met bepaalde hoeken ω_k en ω_l moet waarnemen, kan men gemakkelijk volgens de regels

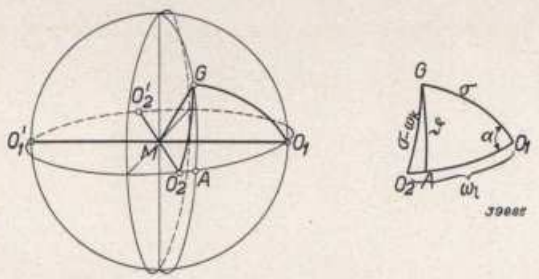

Fig. 6. De elevatiehoek ϑ van de geluidsrichting, die volgens fig. 5*h* wordt waargenomen bij schommelingen van het luisteraarshoofd, sterker dan die van het kunsthoofd, kan berekend worden met behulp van de boldriehoeken O_1AG en O_1O_2G.

[4]) Het op deze wijze „construeeren" van de elevatiehoek is voor het gehoor meestal vrij moeilijk, het werkt daarom liever met een soort nulmethode: bij een schuin van boven komend geluid wordt het hoofd onwillekeurig door proberen in een zoodanige schuine stand gebracht, dat de geluidsrichting in het „horizontale" vlak door de ooras komt te liggen.

[5]) De beslissing over „boven" of „beneden" kan in het natuurlijke hooren worden verkregen door een draaïng van het hoofd om een andere as.

der boldriehoeksmeting berekenen. In *fig. 6* is O_1O_1' de eerste stand van de ooras van den luisteraar, O_2O_2' de tweede stand, terwijl MG de snijlijn (we beschouwen alleen de naar boven gerichte) van de twee waarnemingskegels voorstelt. In de boldriehoek O_2O_1G is de zijde $GO_1 = \sigma$, daar G op de kegel met halve openingshoek σ en as O_1O_1' ligt. Verder is de zijde $GO_2 = \sigma-\omega_k$, daar G ook op de kegel met halve openingshoek $\sigma-\omega_k$ en as O_2O_2' ligt. Tenslotte is de zijde $O_2O_1 = \omega_l$, nl. de hoek, waarover het hoofd van den luisteraar gedraaid is. Voor de hoek α in de genoemde boldriehoek vindt men nu:

$$\cos\alpha = \frac{\cos(\sigma-\omega_k) - \cos\sigma\cos\omega_l}{\sin\sigma\sin\omega_l},$$

terwijl dan de gevraagde elevatiehoek ϑ van de richting MG te berekenen is uit de rechthoekige boldriehoek O_1AG, nl.

$$\sin\vartheta = \sin\alpha\cdot\sin\sigma.$$

Bekijkt men alleen het geval, dat de geluidsbron in de ruststand in het middenloodvlak van het kunsthoofd ligt, zoodat $\sigma = 90°$, dan worden de formules eenvoudiger en men vindt direct als verband tusschen ω_k, ω_l en ϑ:

$$\cos\vartheta = \frac{\sin\omega_k}{\sin\omega_l} \quad \cdots\cdots \quad (1)$$

Voor het extreme geval $\omega_k = 0$ (kunsthoofd staat stil, alleen het hoofd van den luisteraar schommelt) is deze heele voorstellingswijze zeer gemakkelijk te verifieeren: de luisteraar moet hierbij een geluidsbron, die in het middenloodvlak van het kunsthoofd staat, altijd recht boven of onder zich hooren, daar cos $\vartheta = 0$, $\vartheta = 90°$. Dit is trouwens ook zonder meer in te zien, want het kunsthoofd, dus ook de luisteraar, blijft bij deze proef altijd hetzelfde hooren, en dit is bij schommelen van het luisteraarshoofd om een verticale as alleen mogelijk bij een stand van de geluidsbron in zenith of nadir. Inderdaad werd bij de proeven deze gewaarwording geconstateerd, en wel met de te verwachten onbepaaldheid tusschen „boven" en „beneden"; sommige waarnemers hoorden het geluid steeds van boven, anderen van beneden, uit hun buik.

Voor hoeken $\omega_k \neq 0$ is de betrekking (1) niet zoo gemakkelijk te verifieeren, daar hiervoor het hoofd van den luisteraar en het kunsthoofd ieder met een nauwkeurig bepaalde amplitude synchroon moeten schommelen. Dit kon verwezenlijkt worden door de in *fig. 7* weergegeven opstelling. Kunsthoofd en waarnemer bevinden zich in twee aan elkaar gren-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

zende vertrekken, die door een geluidsdichte glazen wand gescheiden zijn. Aan het kunsthoofd is een wijzer bevestigd met een witte schijf, waarnaar de

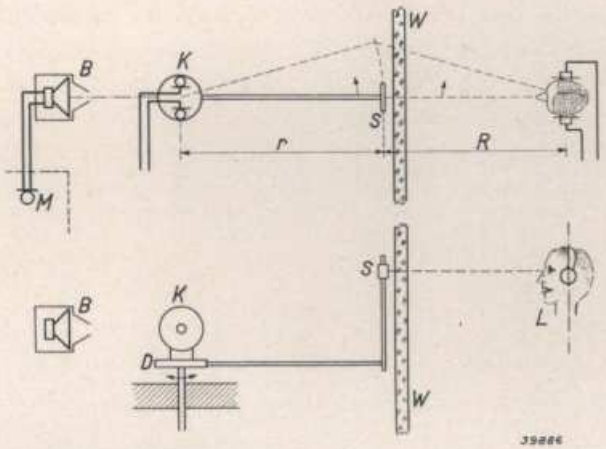

Fig. 7. Opstelling voor de experimenteele bepaling van de waargenomen elevatiehoek voor verschillende schommelingen ω_k en ω_l. *K* Kunsthoofd, *L* hoofd van den luisteraar, *W* geluidsdichte glazen wand. *B* geluidsbron (luidspreker met zeer kleine opening, aangesloten op een in een ander vertrek opgestelde microfoon *M*, waarvoor een spreker), *D* draaitafel, waarop het kunsthoofd is gemonteerd en waaraan een lat met een witte schijf *S* als wijzer is bevestigd.

waarnemer kijkt. Wanneer nu de waarnemer (zonder zijn oogen te draaien) bij de schommelingen van het kunsthoofd de witte schijf volgt, schommelt zijn hoofd synchroon met het kunsthoofd en is er een bepaalde verhouding der beide amplituden. Deze verhouding kan zeer eenvoudig worden gevarieerd door de lengte van de wijzer (r) of de afstand tusschen waarnemer en glazen wand (R) te veranderen. Om de relatieve stand tusschen geluidsbron en kunsthoofd goed vast te leggen, werd vóór het kunsthoofd een luidspreker met zeer kleine opening geplaatst. Dat het kunsthoofd en het luisteraarshoofd hier tegen elkaar in draaien, is natuurlijk door juiste aansluiting der twee hoofdtelefoons van den waarnemer te corrigeeren. De witte schijf is in hoogte verstelbaar om er voor te kunnen zorgen, dat het hoofd van elken waarnemer werkelijk om een verticale as draait.

Met deze opstelling kon nu de gewaarwording van elke elevatiehoek tusschen 0 en 90° worden verkregen. Een zekere moeilijkheid trad echter nog op bij het meten van de waargenomen elevatiehoeken. De waarnemer kon wel met uitgestrekte arm de richtingsgewaarwording aangeven, maar voor het meten van de hoek bleek dit geen geschikte methode te zijn. Daarom werd nog de omstandigheid te hulp genomen, dat tezamen met de richtingsgewaarwording ook een zekere afstandsgewaarwording optreedt, die afhangt van de sterkte van het geluid. Bij een bepaalde sterkte van het geluid heeft de waarnemer het gevoel, dat de geluidsbron zich op het oppervlak van zijn hoofd bevindt, waarop hij dan de plaats (het geluidsbeeld) met zijn vinger kan aanwijzen [6]). Op deze wijze konden de waargenomen elevatiehoeken (hoek tusschen het horizontale vlak en de loodlijn van het geluidsbeeld op de ooras) voldoende nauwkeurig worden gemeten.

In *fig. 8* hebben we de berekende en de gemeten elevatiehoeken ϑ tegen elkaar uitgezet [7]). Theoretisch zouden alle punten op de 45°-lijn moeten liggen. De overeenstemming is zoo goed, als men bij deze toch vrij moeilijke metingen maar mag verwachten.

Beschouwen we de beschreven proeven als pogingen om het gehoor van de wijs te brengen, dan is wel gebleken, dat het gehoor over voldoende aanpassingsvermogen beschikt om in allerlei eigenaar-

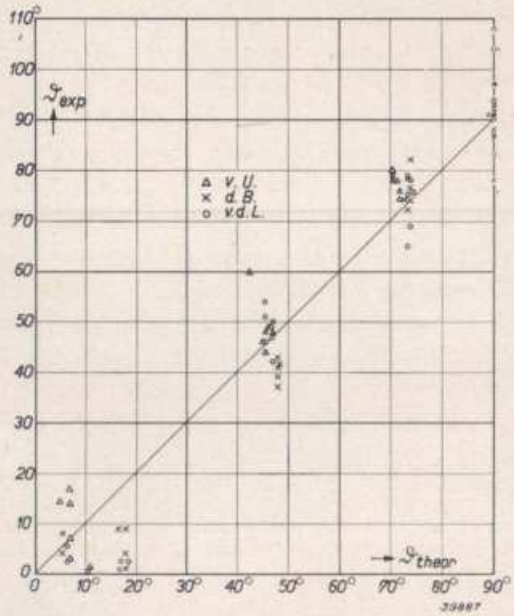

Fig. 8. De gemeten elevatiehoeken ϑ_{exp} bij verschillende schommelingen van kunsthoofd en luisteraarshoofd, uitgezet tegen de berekende hoeken ϑ_{theor}. De driehoekjes, kringetjes en kruisjes slaan op drie verschillende waarnemers. De meetpunten vertoonen een groote spreiding, echter geen systematische afwijking ten opzichte van de theoretische 45°-lijn.

[6]) Merkwaardig is dan, dat de ééne waarnemer een sterkere geluidsbron verder weg hoort, een andere waarnemer daarentegen nog „dichterbij", dus *in* het hoofd! Voor een zwakkere geluidsbron is het dan omgekeerd.

[7]) Bij de berekening van ϑ moet nog een correctie worden ingevoerd wegens het feit, dat de hoofden van de waarnemers onderling en vergeleken met het kunsthoofd niet dezelfde diameter hebben. In ons geval had het kunsthoofd een omvang a_k, die kleiner was dan de omvang (a_l) van de hoofden van alle waarnemers. Bij een draaiïng ω_k van het kunsthoofd treden daardoor aan de microfoons te kleine tijds- en intensiteitsverschillen op. Globaal wordt dit in rekening gebracht, door in verg. (1) in plaats van de werkelijke hoek ω_k een kleinere hoek $\omega_k \cdot a_k/a_l$ in te vullen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

dige situaties nog een ondubbelzinnig antwoord te weten. Zelfs geeft het soms gewaarwordingen, die het zeker niet uit de ervaring heeft kunnen leeren, maar die als het ware geëxtrapoleerd zijn. Zoo bijv. het binnen het lichaam localiseeren van geluiden — speciaal in het hoofd, zie noot [6]) — of de vroeger (zie het in noot [1]) aangehaalde artikel) gereleveerde richtingsgewaarwording, welke veroorzaakt wordt door tijdsverschillen, vele malen grooter dan de in het natuurlijke hooren maximaal optredende verschillen in aankomsttijd aan de beide ooren.

Toch heeft de scherpzinnigheid van het gehoor ook haar grenzen, en deze schijnen wij al te overschrijden, wanneer we in de proeven voor het meten van de waargenomen elevatiehoeken de beide hoofdtelefoons van den luisteraar verwisselen. Bij gelijke schommelingen van kunsthoofd en luisteraarshoofd, $\omega_k = \omega_l$, treedt dan zooals te verwachten was de gewaarwording op, dat het geluid van achteren komt. Bij ongelijke schommelingen daarentegen, met $\omega_l > \omega_k$, waarop het gehoor nu een naar achteren gelegen elevatiehoek zou moeten registreeren, wordt de gewaarwording zeer onscherp en moeilijk definieerbaar. In *fig. 9* geven wij de vergelijking tusschen de hiervoor waargegenomen en berekende elevaties. De spreiding is grooter dan in fig. 8, de meetpunten bij $\vartheta_{\text{theor.}} \approx 65°$ liggen allen te laag, sommige metingen zijn hier zelfs heelemaal mis. Merkwaardig is, dat bij deze metingen veel duidelijker dan bij de metingen vóór, de theoretisch verwachte onbepaaldheid optrad tusschen richtingen boven en onder het horizontale vlak. Van de drie waarnemers, welker metingen in fig. 9 zijn weergegeven, hoorde één het geluid altijd boven, één altijd beneden, en één kon het naar willekeur boven of beneden het horizontale vlak localiseeren, terwijl bij de metingen van fig. 8 de localisatie vrij geregeld boven het horizontale vlak was gelegen.

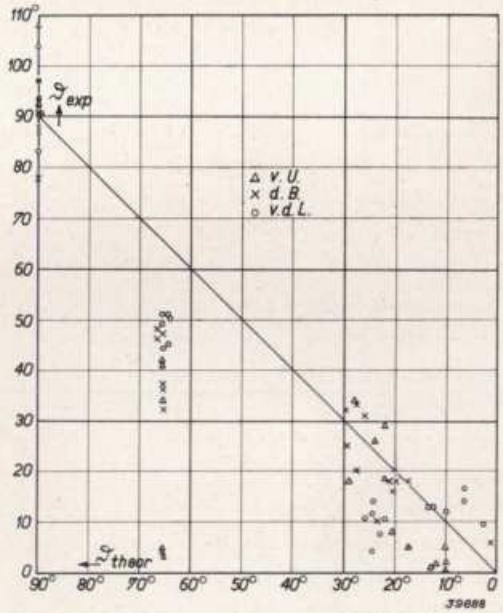

Fig. 9. Evenals fig. 8, echter voor geluidsrichtingen van achteren. De meetpunten voor $\vartheta_{\text{theor}} = 90°$ (kunsthoofd staat stil) zijn natuurlijk dezelfde als in fig. 8.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

PERMEABILITEIT VAN METALEN WANDEN VOOR GASSEN

door J. D. FAST.

620.193.29

In dit artikel wordt een overzicht gegeven van de verschijnselen, die een rol spelen bij het dóórdringen van gassen door metalen wanden. Er wordt op gewezen, dat de gassen in het metaal in atomaire (eventueel geïoniseerde) vorm aanwezig zijn en dat zij zich bewegen in de ruimte tusschen de atomen van het kristalrooster, zonder dat daarmee een diffusie van het metaal zelf gepaard behoeft te gaan. Verder wordt de aandacht gevestigd op de rol van de processen, die zich aan het oppervlak van het metaal afspelen, namelijk de splitsing in atomen, respectievelijk de recombinatie tot moleculen en het naar binnen dringen, respectievelijk uittreden van de atomen.

Inleiding

Van verschillende typen van hoogvacuumbuizen worden de wanden geheel of gedeeltelijk van metaal vervaardigd. In sommige gevallen wordt deze constructie toegepast om met behulp van stroomend water een effectieve koeling te kunnen verkrijgen, in andere gevallen om tot een vereenvoudigde massaproductie te kunnen komen.

Het probleem van de massaproductie doet zich vooral voor bij radiobuizen, waar men in verschillende gevallen de glazen wanden door metalen heeft vervangen.

Het koelingsprobleem is vooral van belang bij zendbuizen, gelijkrichterbuizen, röntgenbuizen en dergelijke, waarin steeds slechts een gedeelte van de toegevoerde energie in de gewenschte vorm kan worden omgezet en waar de afvoer van de verloren gaande warmte-energie bij buizen voor groot vermogen één van de belangrijkste problemen vormt.

Bieden metalen wanden in dergelijke gevallen voordeelen boven glazen, toch kunnen zich bij de eerste ook moeilijkheden voordoen, die bij de laatste niet of practisch niet optreden. Eén van de belangrijkste hiervan is wel, dat bij aanraking van het buitenoppervlak zoowel met koelwater als met gassen onder bepaalde omstandigheden het vacuum aan de binnenzijde achteruit kan gaan, doordat gassen door de wand naar binnen diffundeeren. We willen in dit artikel trachten uiteen te zetten, welke voorstellingen we ons van de doorlating van gassen door metalen wanden kunnen vormen. Het zal blijken, dat het verschijnsel gecompliceerder is, dan door het begrip diffusie wordt uitgedrukt. Behalve met dit laatste proces, dat zich in het inwendige van het metaal afspeelt, hebben we nl. te doen met processen, die zich aan het intree- en uittreeoppervlak voltrekken. Uit het behandelde zal tevens blijken, welk verband er bestaat tusschen de doorlating en andere meer bekende verschijnselen, die bij aanraking van gassen en metalen optreden, zooals adsorptie en oplosbaarheid.

Het mechanisme van de diffusie in metalen

Geometrische en chemische factoren

Het lijkt op het eerste gezicht misschien vreemd, dat gassen zich door compacte metalen zouden kunnen bewegen, en de eerste vraag, die zich voordoet, is dan ook die naar het mechanisme van dit proces. We willen vooropstellen, dat hiervan met zekerheid nog slechts zeer weinig bekend is. Bij de poging om ons een voorstelling te vormen van de verschillende mogelijkheden, willen we ons daarom niet tot de diffusie van gassen beperken, maar het verschijnsel van het transport van materie in vaste metalen meer in het algemeen behandelen.

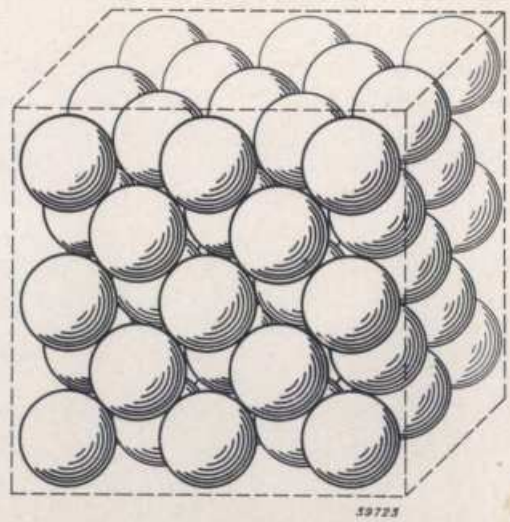

Fig. 1. Kubisch dichtste pakking. Het rooster is zg. vlak-gecentreerd. Voorbeelden van metalen, die op deze wijze kristalliseeren, zijn: koper, zilver, aluminium, nikkel, palladium platina en verder ijzer (vrij van koolstof) boven 900 °C.

Men kan zich een primitief beeld vormen van de structuur van een metaalkristal door dit opgebouwd te denken uit atomen in de vorm van harde bolletjes met een straal van ca 10^{-8} cm, die zoodanig op elkaar gestapeld zijn, dat een regelmatig driedimensionaal rooster ontstaat. Bij de meeste metalen is de symmetrie van het rooster zoodanig, dat de bollen de beschikbare ruimte zoo goed mogelijk

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

opvullen. Dit kan door twee verschillende manieren van stapelen worden bereikt en leidt tot de bekende structuren met kubische en hexagonale dichtste pakking. Bij beide structuren wordt 74% van het totale volume door de bollen ingenomen.

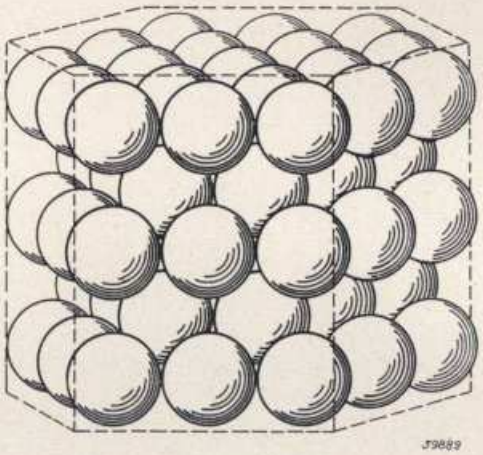

Fig. 2. Hexagonaal dichtste pakking. Voorbeelden van metalen, die op deze wijze kristalliseeren, zijn beryllium, magnesium, titanium en zirconium, de laatste twee beneden hun respectievelijke overgangspunten bij 885 en 865 °C.

In de *fig. 1* en *2* is de onderlinge ligging der atomen voor deze twee dichtste pakkingen afgebeeld. Een andere groote groep van metalen heeft een iets minder dichte pakking met kubische, ruimtelijk gecentreerde structuur, waarbij de bollen 68% van het beschikbare volume innemen (zie *fig. 3*).

In het gegeven beeld van een metaalkristal kan men zich moeilijk het optreden van diffusie voorstellen, tenzij dan van (eveneens bolvormig gedachte) vreemde atomen, die zeer klein zijn ten opzichte van de metaalatomen. Vreemde atomen kunnen zich nl. alleen dan ongestoord door de beschreven bolstapelingen bewegen, indien ze nog veel kleiner zijn dan de grootste bolletjes, die in de holten tusschen de groote, opeengepakte kogels geplaatst zouden kunnen worden.

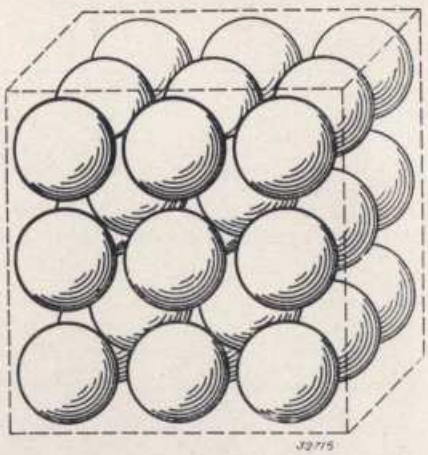

Fig. 3. Kubisch ruimtelijk gecentreerd rooster. Deze pakking is minder dicht dan die in fig. 1 en 2. Voorbeelden van metalen, die op deze wijze kristalliseeren, zijn: de alkalimetalen, tantaal, wolfraam en verder ijzer beneden 900 °C.

Nu is natuurlijk het gebruikte beeld van een metaalkristal als symmetrische stapeling van harde bollen veel te grof. Het beeld, dat men zich tegenwoordig van een metaal vormt, is dat van een driedimensionaal rooster van positieve ionen, die zich (als het ware vrij zwevend) in een dicht electronen-„gas" bevinden, welk gas de ruimten tusschen de ionen gelijkmatig opvult. Door de onderlinge electrostatische afstooting trachten de ionen zoo ver mogelijk uit elkaars buurt te blijven. De onderlinge afstanden stellen zich hierbij zoodanig in, dat de druk van het electronengas en de electrostatische aantrekking tusschen ionen en electronen elkaar in evenwicht houden, hetgeen tevens de rangschikking in een regelmatig rooster tengevolge heeft. Men kan nu het beeld van de symmetrisch gerangschikte bollen desnoods overdragen op de ionen, maar deze bollen moet men zich dan niet meer als volkomen hard voorstellen, terwijl zij bovendien elkaar niet behoeven te raken [1]). Bij de alkalimetalen liggen de ionen op betrekkelijk groote afstanden van elkaar verwijderd, bij vele andere metalen dichter bij elkaar.

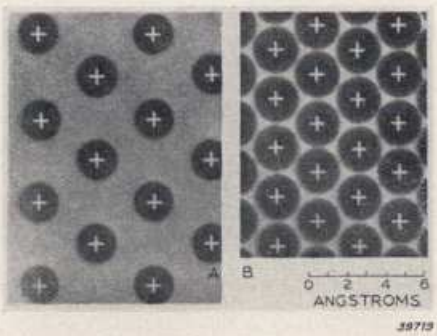

Fig. 4. Rangschikking en ware relatieve grootte der ionen in de dichtst bezette netvlakken van natrium en koper volgens Shockley. De ionengrenzen zijn geïdealiseerd; in werkelijkheid daalt de electronendichtheid geleidelijk van een hooge waarde binnen in het ion naar een veel kleinere constante waarde daarbuiten.

In *fig. 4* ziet men voor de metalen natrium en koper de ligging van de ionen in het electronengas voor de dichtst bezette roostervlakken afgebeeld [2]). In natrium wordt rond 70% van het metaalvolume

[1]) Denkt men aan de voorstelling, die men zich tegenwoordig van een atoom (resp. ion) vormt als een positieve kern omringd door een wolk van electronen, dan wordt het begrip „raken" reeds op zichzelf zeer vaag.

[2]) De figuur is ontleend aan een artikel van W. Shockley, J. Appl. Phys. **10**, 543, 1939. — Wij verwijzen hier naar de literatuur slechts voor zoover deze niet genoemd wordt in een publicatie, die binnenkort onder dezelfde titel in „Physica" zal verschijnen. Voor verdere literatuuropgaven moge dus hiernaar worden verwezen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

door het electronengas ingenomen. In koper, een nevenreeks-metaal, daarentegen liggen de ionen zoo dicht bij elkaar, dat zelfs een zekere onderlinge doordringing van hun electronenomhulsels (ladingswolken) optreedt.

De ruimten tusschen de atomen kunnen dus in vele gevallen grooter zijn, dan men volgens het primitieve beeld zou verwachten. Hiertegenover staat, dat het geen leege ruimten zijn, zooals in het primitieve beeld, aangezien ze met electronen zijn gevuld. Een diffusie van een gas door een metaal is dus nauwelijks denkbaar zonder sterke wisselwerking tusschen de beide stoffen. Men kan daarom verwachten, dat de diffusie van gassen door metalen in het algemeen een specifiek karakter zal dragen. Inderdaad blijkt een gas alleen dan in een metaal te kunnen oplossen en diffundeeren, indien er een zekere „chemische affiniteit" tusschen beide bestaat. Zoo kan bijv. zuurstof door koper en zilver worden opgenomen en eveneens in deze metalen diffundeeren; stikstof daarentegen kan dit niet, terwijl het ook weinig neiging heeft zich chemisch met deze metalen te verbinden. Door ijzer en legeeringen van ijzer en chroom, waarvan verbindingen met stikstof bekend zijn, kan dit laatste gas bij voldoend hooge temperatuur echter wel diffundeeren. De edele gassen, die geen chemische verbindingen vormen, zijn in alle metalen onoplosbaar en diffundeeren door geen van hen.

Invloed van de temperatuur

Om het optreden van diffusie in een vaste metallische wand te begrijpen, moet men verder bedenken, dat niet alleen de vreemde atomen hun warmtebewegingen uitvoeren, waardoor het diffundeeren mogelijk wordt, maar dat ook de roosterionen dit doen in de vorm van trillende bewegingen om hun evenwichtsplaatsen. Dit veroorzaakt tevens bij stijgende temperatuur een uitzetting van het geheele rooster. De aanwezigheid van het gas zelf veroorzaakt bovendien nog een extra vervorming (uitzetting) van het rooster. Dit alles schept in vele gevallen ook nog voor betrekkelijk groote atomen de mogelijkheid om zich bij niet te lage temperaturen door sprongachtige bewegingen van holte tot holte door het metaalrooster te verplaatsen. Zij moeten zich hierbij op de geschikte oogenblikken als het ware tusschen de ionen van het rooster doorwringen, waarbij afstootende krachten moeten worden overwonnen. Slechts die atomen kunnen dus een „sprong" maken, die minstens een bepaalde energie E bezitten, welke gewoonlijk groot zal zijn ten opzichte van de gemiddelde energie der atomen. Dat dergelijke energie-rijke atomen ook bij thermisch evenwicht aanwezig zijn, vindt zijn oorzaak in het feit, dat de energieën zich volgens de verdeelingswet van Maxwell en Boltzmann tot zeer hooge waarden uitstrekken. De fractie van de atomen, die tenminste een bepaalde hooge energie E heeft, wordt gegeven door

$$\frac{\Delta N}{N} = e^{-E/kT} = e^{-Q/RT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

(E = energie per atoom, k = constante van Boltzmann, Q = energie per gramatoom, R = gasconstante). Hieruit volgt, dat de mate, waarin het „springen" optreedt, in de eerste plaats door de hoogte van de temperatuur wordt bepaald en dat de diffusieconstante δ bij benadering evenredig zal zijn met de door formule (1) gegeven factor, waarin aan de „activeerings-energie" Q de naam diffusiewarmte kan worden gegeven.
Wij vinden dus:

$$\delta = Ae^{-Q/RT}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waarin A een constante voorstelt.

Oplossing en diffusie door substitutie

De beschreven vorm van diffusie van atomen van een element B door de tusschenruimten van het rooster van een element A zal men vooral dan verwachten, wanneer het atoomvolume van B relatief klein is en de atomen B gemakkelijk gedeformeerd kunnen worden (men denke bijv. aan elementen met laag atoomnummer als waterstof, borium, koolstof, stikstof en zuurstof), of wanneer het rooster van A bijzonder groote holten vertoont. Aan deze verwachting is natuurlijk de veronderstelling gekoppeld, dat de stof A de aanwezigheid van atomen B in zijn roosterholten toelaat, dat wil zeggen een zeker oplossend vermogen voor B bezit. Dit wordt, zooals in het voorgaande reeds ter sprake kwam, niet alleen door geometrische, maar ook door chemische factoren bepaald [3]).

Behalve de tot nog toe beschouwde vorm van oplossing en diffusie treedt echter veelvuldig het geval op, waarbij de vreemde atomen B in het rooster plaatsen innemen, die in het zuivere metaal A door atomen A worden bezet. Dit vindt men namelijk bij de oplossing van een vreemd metaal in een ander metaal. Ook in dergelijke, zg. substitutie-mengkristallen kunnen onder geschikte omstandigheden diffusieverschijnselen optreden,

[3]) Strikt genomen is het niet geoorloofd een scherp onderscheid te maken tusschen chemische en geometrische factoren, aangezien alle bij de binding optredende krachten, ook de afstootende, waarmee eventueele ruimtelijke beperkingen ten nauwste samenhangen, tot de „chemische" moeten worden gerekend.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

waardoor eventueele concentratieverschillen worden vereffend. Men kan zich van het mechanisme van de diffusie in substitutie-mengkristallen verschillende voorstellingen maken. Men kan bijv. aannemen, dat bij voldoend hooge temperatuur een vreemd ion *B* hier en daar in het rooster met een naastgelegen ion *A* van plaats verwisselt, zoodat bij elke „sprong" twee ionen betrokken zijn. Het is echter waarschijnlijker, dat bij elke „sprong" slechts één ion betrokken is. Men moet dan aannemen, dat ook in substitutie-mengkristallen bij hooge temperaturen een zeer klein gedeelte der atomen op plaatsen in het „tusschenrooster", dat wil zeggen in de holten tusschen de andere atomen, aanwezig is, of dat er onbezette plaatsen in het rooster zijn. In het eerste geval komt de diffusie op de reeds besproken wijze tot stand, namelijk door „sprongen" van plaats tot plaats door het tusschenrooster. In het tweede geval kan een ion in een naastgelegen onbezette plaats springen en het is duidelijk, dat een diffusiestroom van ionen volgens dit mechanisme in een bepaalde richting aequivalent is met een stroom van onbezette plaatsen in tegengestelde richting. Bij beschouwing van figuur 4 kan men zich in een metaal als natrium beide soorten van „fouten", namelijk onbezette plaatsen en ionen in het tusschenrooster, voorstellen. In een metaal als koper daarentegen zal men in eerste instantie slechts aan de aanwezigheid van onbezette plaatsen denken.

In de zoogenaamde theorie der gestoorde groepeering van Wagner en Schottky [4]) wordt aangenomen, dat een kristal bij een temperatuur boven het absolute nulpunt steeds in de thermodynamisch-statistische evenwichtstoestand een aantal van de besproken „fouten" bevat. Stelt men deze reversibele fouten van atomaire dimensies voor de diffusie verantwoordelijk, dan bewegen de vreemde atomen *B* en de roosteratomen *A* zich in eerste instantie onafhankelijk van elkaar. Toch zijn de bewegingen in zooverre aan elkaar gekoppeld, dat de stroom van vreemde atomen *B* in de ééne richting niet grooter kan worden dan de maximaal mogelijke stroom van atomen *A* in de andere richting. Ware dit wèl het geval, dan zou het karakter van substitutie-mengkristal verloren gaan. De transportsnelheid van *B* wordt hier dus begrensd door de snelheid van eigen diffusie van *A*, welke in het algemeen gering is.

Waterstof-ijzer en zuurstof-zirconium

Gebruik makende van de zooeven afgeleide conclusie kan men voor verschillende oplossingen van gassen in metalen onmiddellijk aantoonen, dat men zeker niet met substitutie-mengkristallen te doen heeft. Zoo vertoont bijv. waterstof in metalen als palladium en ijzer reeds bij temperaturen beneden 100 °C groote diffusiesnelheden, hoewel hier zeker nog geen sprake is van een merkbare eigen diffusie van de zuivere of waterstofhoudende metalen. Men zou nu nog kunnen aannemen, dat in dit geval de beweging van de waterstof langs de kristalgrenzen plaats vindt. De in de techniek toegepaste metalen bestaan nl. nooit uit één kristal, maar uit vele aan elkaar gegroeide kristallen. Deze vertoonen groote onderlinge verschillen in orientatie en het is duidelijk, dat de pakking van de atomen (ionen) aan de grenzen minder ideaal zal zijn dan in het inwendige van de kristallen. Er komen inderdaad gevallen voor, waarin de diffusie bij voorkeur langs deze grenzen plaatsvindt. Een bekend voorbeeld is de diffusie van thorium door wolfraam [5]). Voor het systeem ijzer-waterstof kon echter worden aangetoond, dat de permeabiliteit van een éénkristal dezelfde is als die van een polykristal, zoodat de beweging hier ongetwijfeld dóór het rooster tot stand komt.

In andere gevallen bestaat de mogelijkheid, het optreden van het tusschenrooster-type van oplossing aan te toonen uit een combinatie van röntgenografische metingen van de roosterconstanten en directe metingen van het soortelijk gewicht. Zoo blijkt bijv. het soortelijk gewicht van zirconium te stijgen door opnemen van zuurstof, hoewel zuurstofatomen veel lichter zijn dan zirconiumatomen. Dit wijst reeds op een opneming in het tusschenrooster en niet op substitutie, tenzij men een contractie van het rooster door aanwezigheid van de zuurstof zou aannemen. Bij een röntgenografisch onderzoek bleken de afstanden tusschen de zirconium-atomen echter juist grooter te zijn geworden. Er is zelfs een quantitatieve overeenstemming tusschen het direct (met behulp van een hydrostatische balans) gemeten soortelijk gewicht en de uit de roosterconstanten en de samenstelling berekende waarde, indien bij de berekening wordt aangenomen, dat alle zuurstof in tusschenroosterplaatsen is opgenomen en geen zirconium-atomen in het rooster door zuurstof vervangen worden.

Er zijn tot nu toe geen gevallen bekend geworden, waarin gassen substitutie-mengkristallen met metalen vormen. In overeenstemming hiermede vertoonen gassen, voor zoover ze oplosbaar zijn, in het algemeen groote diffusiesnelheden in metalen.

[4]) C. Wagner en W. Schottky, Z. phys. Chem. B **11**, 163, 1930.

[5]) P. Clausing, Physica **7**, 193, 1927.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

Ladingstoestand van het opgeloste gas

Uit het optreden van het tusschenrooster-type van oplossing en diffusie kan men om geometrische redenen reeds met tamelijk groote zekerheid voorspellen, zooals wij hierboven reeds stilzwijgend hebben ondersteld, dat de gassen niet in de vorm van tweeatomige moleculen (H_2, O_2, N_2, enz.), maar gesplitst in atomen in het metaal aanwezig zullen zijn. In overeenstemming hiermede wordt bij oplosbaarheidsproeven gevonden, dat de concentraties van de genoemde gassen in metalen bij constante temperatuur toenemen met de wortel uit de druk van het gas buiten het metaal.

Door gebruik te maken van de moderne opvattingen over de metallische toestand, zijn we in het voorafgaande tot een beeld van de diffusie in zuivere metalen en metaallegeeringen gekomen, waarbij niet neutrale atomen, maar ionen diffundeeren. Men zal dan verder verwachten, dat ook de gassen in het milieu van metaalionen en electronen niet in de vorm van neutrale atomen aanwezig zullen zijn, maar in het algemeen een electrische lading zullen dragen. Inderdaad blijken in de enkele gevallen, waarin men naar dit verschijnsel heeft gezocht, electrolyse-effecten in oplossingen van gassen in vaste metalen te kunnen optreden. Waterstof beweegt zich in palladium onder geschikte omstandigheden van temperatuur en veldsterkte naar de kathode, terwijl stikstof in ijzer en zuurstof in zirconium zich naar de anode bewegen. Juist omdat deze gassen in het tusschenrooster aanwezig zijn en daarin een betrekkelijk groote bewegelijkheid bezitten, kan men hieruit met vrij groote zekerheid tot een positieve lading van de waterstof en een negatieve van de stikstof en zuurstof besluiten. Dit wil nog niet zeggen, dat men hier aan duidelijk onderscheidbare H^+- of O^{--}-ionen moet denken, maar veeleer, dat de verdeeling van het electronengas zoodanig is, dat over een langere tijd beschouwd de waterstofatomen gemiddeld een tekort en de zuurstofatomen gemiddeld een teveel aan negatieve lading dragen.

Hadden we met substitutie-mengkristallen te doen, dan zou de conclusie omtrent het teeken van de lading zeker niet geoorloofd zijn. We willen bijv. aannemen, dat de beweging hierin via dat soort reversibele „fouten" tot stand komt, waarbij zich een zeer kleine fractie van de atomen in het tusschenrooster bevindt. A en B bewegen zich dan in eerste instantie onafhankelijk van elkaar en de concentratie aan de kathode zal voor die component toenemen, waarvoor het product van concentratie C in het tusschenrooster, lading z en diffusiecoëfficient D de grootste positieve waarde bezit [6]). De grootte van de ionenstroom wordt nl. zoowel door het aantal bewegelijke ladingsdragers als door hun snelheid bepaald en deze laatste is in een electrisch veld van bepaalde sterkte evenredig met het product zD.

Zou men daarentegen aannemen, dat in de genoemde substitutie-mengkristallen de beweging door directe plaatsruil van ongeveer even groote ionen A en B tot stand komt, dan zou men verwachten, dat de concentratie van de ionen met de grootste positieve lading aan de kathode zal toenemen, aangezien hierdoor de potentieele energie daalt. Hebben A en B niet ongeveer hetzelfde atoomvolume, zoodat door de concentratieveranderingen een verandering van de roosterconstante optreedt, dan zal men om dezelfde reden verwachten, dat de bewegingsrichting niet door de lading, maar door de ladingsdichtheid, dus door het quotient z/v wordt bepaald (v = atoomvolume). Schwarz [7]) heeft aangetoond, dat dit laatste bij vloeibare legeeringen (amalgamen) het geval is.

Is de waterstof werkelijk min of meer als positief ion in de metalen aanwezig, dan kan men voor dit gas uitzonderlijk groote diffusiesnelheden verwachten. Een positief waterstofion is immers niets anders dan een waterstofkern, een zg. proton, waarvan de afmetingen ten opzichte van die van een atoom te verwaarloozen klein zijn (de straal van een atoom is van de orde van grootte van 10^{-8} cm, die van een proton ongeveer 10^{-13} cm). Inderdaad blijkt waterstof zich reeds bij kamertemperatuur door verschillende metalen heen te kunnen bewegen. De snelheden zijn echter kleiner, dan men bij een volledige splitsing in protonen en electronen zou moeten verwachten. Treedt omgekeerd reeds bij betrekkelijk lage temperaturen een doordringing van een metalen wand door een nog onbekend gas op, dan zal men steeds geneigd zijn in de eerste plaats aan waterstof te denken.

Volledigheidshalve willen wij er nog op wijzen, dat het niet is uitgesloten, dat de opgeloste waterstofatomen in enkele metalen een negatieve lading dragen en we denken dan speciaal aan de alkali- en de aardalkalimetalen. We willen natrium als voorbeeld beschouwen. Een onderzoek van Hüttig en Brodkorb [8]) maakt het waarschijnlijk, dat dit metaal 3 à 5 atoomprocenten waterstof in vaste oplossing kan bevatten en dat pas na overschrijden van deze hoeveelheid het hydride NaH wordt gevormd. In deze verbinding speelt de waterstof min of meer de rol van een halogeen en het lijkt ons voor de hand liggend te onderstellen, dat dan ook de opgeloste waterstofatomen een negatieve lading dragen en zich bij eventueele electrolytische proeven naar de anode zullen bewegen, echter met veel kleinere snelheid, dan waarmee ze zich bijv. in ijzer of palladium naar de kathode bewegen.

[6]) C. Wagner, Z. phys. Chem. B **15**, 347, 1932; Z. phys. Chem. A **164**, 231, 1933.

[7]) K. E. Schwarz, Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen, uitg. J. A. Barth, Leipzig 1940.

[8]) G. F. Hüttig en F. Brodkorb, Z. anorg. allgem. Chem. **161**, 353, 1927.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

De rol van de grensvlakken bij het passeeren van gassen door metalen wanden

We hebben in het voorafgaande nog slechts gesproken over de beweging van gassen in het inwendige van vaste metalen. Aangezien de gassen in de vorm van atomen (resp. ionen) diffundeeren, ligt het voor de hand aan te nemen, dat zij slechts in een metalen wand naar binnen kunnen dringen, nadat zich op het intree-oppervlak een splitsing van moleculen in atomen (resp. ionen) heeft voltrokken. Op het uittree-oppervlak zal zich het omgekeerde proces (de recombinatie tot moleculen) moeten voltrekken, voordat het gas het metaal kan verlaten. Om de doorlating van gassen door metalen wanden volledig te beschrijven, moeten we dus behalve de diffusie in het metaal ook de verschijnselen beschouwen, die zich in de geadsorbeerde laag afspelen.

Bij de adsorptie van gassen aan metalen kan men twee verschillende typen onderscheiden. Bij lage temperatuur (bijvoorbeeld bij de temperatuur van vloeibare lucht) treedt de zg. physische adsorptie op, waarbij het gas in moleculaire vorm door van der Waals-krachten wordt vastgehouden, dat wil zeggen door krachten, die van dezelfde aard zijn als de in gassen tusschen de moleculen werkende attractiekrachten, welke verantwoordelijk zijn voor de afwijkingen van de toestandsvergelijking van het ideale gas en voor de condensatie bij lage temperaturen. Deze adsorptie neemt bij stijgende temperatuur af. Bij hoogere temperaturen treedt de zoogenaamde geactiveerde adsorptie op, waarbij voornamelijk chemische krachten werkzaam zijn [9]). Deze adsorptie onderscheidt zich van de van der Waals-adsorptie door een veel grootere adsorptiewarmte, het optreden van een activeeringsenergie en een meer specifiek karakter. Ze gaat gepaard met een dissociatie van het gas in atomen en vormt dus de gezochte schakel in het proces van doorlating.

Dat de geactiveerde adsorptie werkelijk gepaard gaat met een splitsing in atomen (dus bijvoorbeeld bij H_2 met het vormen van een oppervlaktehydride) is misschien wel op de meest overtuigende wijze aangetoond bij proeven over de gelijktijdige adsorptie aan poedervormige metalen van normale waterstof H_2 en het waterstofisotoop D_2 met tweemaal zoo groot atoomgewicht (deuterium). In het temperatuurgebied der van der Waals-adsorptie komen de H_2- en D_2-moleculen bij de desorptie als zoodanig weer vrij. In het temperatuurgebied, waar geactiveerde adsorptie optreedt, moet men een gedeeltelijke omzetting in HD verwachten. Stellen we ons bijvoorbeeld voor, dat een H_2- en een D_2-molecuul volgens onderstaande schematische voorstelling naast elkaar op het metaaloppervlak geadsorbeerd worden (*fig. 5*), dan ziet men, dat er bij de desorptie een ongeveer even groote kans is, dat het gas in de vorm van $H_2 + D_2$ als in de vorm van 2HD vrijkomt [10]). Het resultaat van de experimenten is met dit beeld in overeenstemming [11]).

Fig. 5. Atomaire adsorptie van $H_2 = H + H$ en $D_2 = D + D$ aan een metaaloppervlak. Mogelijkheid van de vorming van HD door recombinatie.

De bij de adsorptie en desorptie optredende verschijnselen worden op zeer aanschouwelijke wijze weergegeven door een schema van potentiaalkrommen [12]). Kromme *1* van *fig. 6* heeft betrekking op de adsorptie van een waterstofmolecuul; kromme *2* op die van twee waterstofatomen. Het splitsen van het molecuul in atomen op groote afstand van het oppervlak vereischt de dissociatie-energie D. Q_1 is de vrijkomende warmte bij de physische,

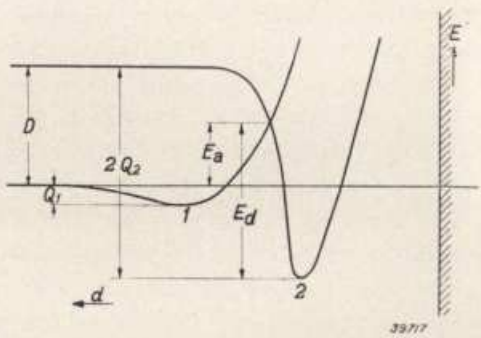

Fig. 6. Potentiaalkrommen voor van der Waals-adsorptie (*1*) en atomaire adsorptie (*2*) van waterstof. Q_1 = moleculaire adsorptie-energie, Q_2 = atomaire adsorptie-energie ($2Q_2$ idem voor adsorptie van twee atomen). E_a is de activeeringsenergie der atomaire adsorptie, E_d idem voor desorptie (recombinatie), D is de dissociatie-energie van het vrije molecuul.

[9]) H. S. Taylor, J. Amer. chem. Soc. **53**, 578, 1931.

[10]) In het voor de permeabiliteit in aanmerking komende temperatuurgebied moet men niet, zooals door de figuur wordt gesuggereerd, een binding van de H- en D-atomen op vaste plaatsen verwachten, maar een toestand, waarbij steeds een groote fractie zich door sprongachtige bewegingen van plaats tot plaats over het oppervlak beweegt. Dit verandert echter niets aan het te verwachten resultaat.

[11]) M. Polanyi, Sci. J. Roy. Coll. Sci. **7**, 21, 1937; A. Farkas, Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen, Cambridge University Press, Cambridge 1935.

[12]) J. E. Lennard Jones, Trans. Faraday Soc. **28**, 341, 1932.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

$2Q_2 - D$ de vrijkomende warmte bij de geactiveerde adsorptie. (Hierin is Q_2 de adsorptie-energie van één waterstofatoom, strikt genomen bij het absolute nulpunt en bij verwaarloozing van de nulpuntstrilling.) De hoogte E_a van het snijpunt van de twee krommen boven de nullijn geeft ongeveer de activeeringsenergie van de geactiveerde adsorptie aan. E_d geeft ongeveer de activeeringsenergie van de desorptie aan.

Voor de gevallen, waar de gasatomen in de opgeloste toestand een electrische lading dragen, zal men ook voor de geactiveerde adsorptie niet een binding in de vorm van neutrale atomen verwachten. Bij waterstof bijv. zal dan reeds bij de geactiveerde adsorptie van elk H-atoom het electron min of meer door het metaal worden opgenomen. In overeenstemming hiermede blijkt de adsorptie van waterstof bij vele metalen een verlaging van de uittree-arbeid der electronen te veroorzaken. Omgekeerd veroorzaakt de adsorptie van zuurstof een verhooging van de uittree-arbeid [13]).

Bij de doorlating van een gas door een metalen wand zal na de besproken vorming van atomen (resp. ionen) op het oppervlak opnieuw een activeeringsenergie moeten worden opgebracht om de atomen vanuit deze (chemi-geadsorbeerde) toestand in het inwendige van het metaal te brengen. In het metaal zelf zal voor elke sprong van roosterholte tot roosterholte de activeeringsenergie van de diffusie moeten worden geleverd. Bij het bereiken van het uittree-oppervlak moet weer een activeeringsenergie worden toegevoerd om de atomen van de opgeloste in de geadsorbeerde toestand te doen overgaan. Als laatste stap in het proces komt dan de recombinatie van de atomen op het uittree-oppervlak en de desorptie van de gevormde moleculen, waarvoor de activeeringsenergie E_d (fig. 6) wordt vereischt.

Het is natuurlijk in principe mogelijk de metalen wanden zoo dik te maken, dat van de verschillende processen, die bij de doorlating van gas optreden, het eigenlijke diffusieproces het langzaamste is. Bij niet te dikke wanden, zooals deze voor het experimenteele onderzoek en bij technische problemen in aanmerking komen, kan men theoretisch de volgende mogelijkheden onderscheiden:

A) De snelheid van doorlating wordt in hoofdzaak bepaald door de reactie aan het intree-oppervlak. Er zijn dan nog twee gevallen denkbaar:
   a) Het snelheidbepalende proces is de overgang van de van der Waals-adsorptie naar de geactiveerde adsorptie, dwz. de splitsing op het oppervlak van moleculen in atomen (resp. ionen).
   b) Het snelheidbepalende proces is de overgang der atomen vanuit de chemi-geadsorbeerde toestand naar de binnenkant van het intree-oppervlak.

B) De snelheid van doorlating wordt in hoofdzaak bepaald door de diffusie in het inwendige van het metaal.

C) De snelheid van doorlating wordt in hoofdzaak bepaald door de reactie aan het uittree-oppervlak. Er zijn dan weer twee gevallen denkbaar:
   a) Het snelheidbepalende proces is de overgang der atomen van de binnenkant van het uittree-oppervlak naar de buitenkant van ditzelfde vlak, dwz. de overgang van de geoccludeerde in de chemi-geadsorbeerde toestand.

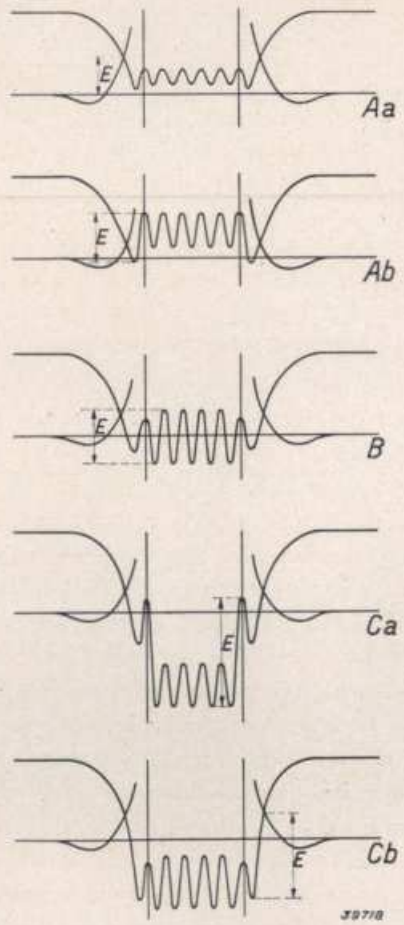

Fig. 7. Schematische voorstelling met behulp van potentiaalkrommen van de diffusie van een gas door een dunne metalen wand. In *Aa* vereischt de splitsing op het intree-oppervlak van moleculen in atomen de grootste activeeringsenergie, in *Ab* de overgang van de geadsorbeerde atomen naar het inwendige van het metaal, in *B* de diffusie in het metaal, in *Ca* de overgang van de opgeloste atomen naar het uittree-oppervlak, in *Cb* de recombinatie van de geadsorbeerde atomen op het uittree-oppervlak.

[13]) Vgl. J. H. de Boer, Electron Emission and Adsorption Phenomena, Cambridge University Press Cambridge 1935 (Duitsche uitg. J. A. Barth, Leipzig 1937).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

b) Het snelheidbepalende proces is de recombinatie der geadsorbeerde atomen.

Deze verschillende mogelijkheden worden schematisch weergegeven door de samengestelde potentiaalkrommen van *fig. 7*. Uit de bekend geworden feiten blijkt, dat alle vijf typen met verschillende combinaties gas-metaal en verschillende gesteldheden van de begrenzende oppervlakken te realiseeren zijn. Voorbeelden van deze vijf gevallen zijn achtereenvolgens:

Aa) waterstof door een ijzeren wand;
Ab) waterstof door een ijzeren wand met zeer ruwe oppervlakken;
B) waterstof door een koperen wand;
Ca) zuurstof door een wand van zirconium;
Cb) zuurstof door een wand van koper of nikkel.

In een later artikel in dit tijdschrift hopen we nog nader in te gaan op deze en andere voorbeelden van de doorlating van gassen door metalen wanden en op de practische conclusies, die uit het behandelde te trekken zijn.

HET BEPALEN VAN DE ELASTISCHE CONSTANTEN VAN METALEN

door M. J. DRUYVESTEYN.

620.172.225 : 621.317.755

De elastische constanten van materialen kunnen berekend worden uit de eigenfrequenties van proefstaven bij longitudinale trillingen en torsietrillingen. In dit artikel wordt een opstelling beschreven, waarmee deze frequenties kunnen worden gemeten en waarmee metingen van de elastische constanten van niet-ferromagnetische metalen werden verricht. Met de gevonden waarden van deze constanten is het mogelijk, de isotropie van de stof te controleeren. In sommige gevallen kunnen groote fouten worden gemaakt, indien deze contrôle achterwege wordt gelaten. Dit wordt nader toegelicht aan het geval van β-messing.

De elasticiteitsmodulus E van een staaf kan gevonden worden door de rek van de staaf bij het uitoefenen van een trekkracht P te bepalen. E is gegeven door de formule

$$E = \frac{P}{d}\,\frac{l}{\Delta l}, \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

waarin d de doorsnede en l de lengte van de staaf is, terwijl Δl de door de trekkracht veroorzaakte elastische verlenging is. Plastisch vloeien mag bij deze proef niet voorkomen en het is derhalve noodzakelijk $\Delta l/l$ zeer klein te houden; hoe klein, hangt sterk af van het materiaal van de staaf.

Daar het moeilijk is om aan deze eisch te voldoen en toch een groote precisie te bereiken, heeft reeds Kundt (1865) naast de statische methode een dynamische methode ingevoerd voor het bepalen van de elasticiteitsmodulus. Bij deze laatste methode berekent men de elasticiteitsmodulus uit de eigenfrequentie van staven voor longitudinale of voor transversale trillingen [1]). Hierbij kunnen de relatieve lengteveranderingen zeer klein blijven, zonder dat de precisie afneemt.

De elasticiteitsmodulus hangt met de eigenfrequentie N_l van de longitudinale trilling van een cylindrische staaf samen volgens de betrekking

$$E = \varrho \left(\frac{2}{n} N_l\, l\right)^2 \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Hierin is ϱ de dichtheid van het materiaal en n een geheel getal, dat voor de grondtoon 1, voor de eerste boventoon 2 is, enz.

Ook uit de transversale eigentrillingen is de elasticiteitsmodulus te berekenen. Bij een eigenfrequentie N_{tr} van een vierkante staaf met dikte a geldt

$$E = \varrho c \left(\frac{N_{tr} l^2}{a}\right)^2 \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Hierin is c een constante, die afhangt van de orde van de eigentrilling en die voor de grondtoon de waarde 0,947 heeft.

Een andere elastische constante is de torsiemodulus of glijmodulus T. Deze willen wij definieeren met behulp van *fig. 1*, waarin $A\,B\,C\,D$ de doorsnede van een cubus van 1 cm³ uit een bepaald materiaal voorstelt. Langs het bovenvlak grijpt een kracht P aan, terwijl langs de drie andere vlakken BC, CD en DA ook krachten van de grootte P aangrijpen in de aangegeven rich-

[1]) Bij de statische methode wordt de isotherme waarde van de elastische constanten gevonden, bij de dynamische methode de adiabatische waarde. Het verschil is gering ($< 1\%$) en kan gemakkelijk worden berekend.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

tingen. Door deze krachten, die tezamen twee tegengestelde koppels vormen, wordt de cubus gedeformeerd, zoodat de doorsnede nu een ruit met de hoeken $\pi/2-\varphi$ en $\pi/2+\varphi$ vormt. De torsiemodulus T wordt dan gedefinieerd als P/φ.

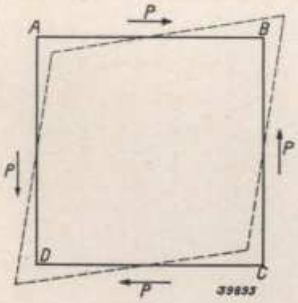

Fig. 1. Deformatie van een cubus door een schuifspanning.

Ook de torsiemodulus kan door het meten van de eigenfrequenties van elastische trillingen van een proefstaaf worden bepaald. Is N_t de frequentie van de torsietrilling (orde n) van een ronde staaf, dan geldt

$$T = \varrho \left(\frac{2}{n} N_t l\right)^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

De eigenfrequenties van de torsietrillingen zijn dus bij een ronde staaf onafhankelijk van de diameter, evenals dit voor de longitudinale trillingen het geval is.

Voor het opwekken en meten van de eigentrilling kan men tegenwoordig met voordeel gebruik maken van electrische methoden. Wij willen hier een opstelling beschrijven, die in dit laboratorium werd gebruikt en die geschikt is gebleken voor het bepalen van de elastische constanten van niet-ferromagnetische metalen. Daarna willen wij enkele resultaten mededeelen, welke bij metingen met deze apparatuur werden gevonden.

Methode

Van een aantal niet-ferromagnetische metalen hebben wij de elastische constanten E en T bepaald uit de eigenfrequenties van de longitudinale en de torsietrilling van de staven. De transversale trilling hebben wij niet gebruikt.

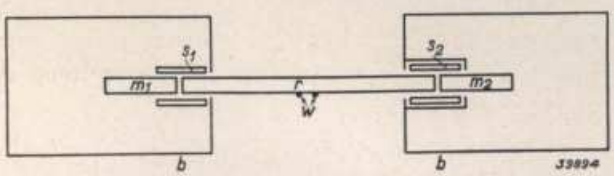

Fig. 2. Opstelling voor het bepalen van de resonantiefrequentie bij longitudinale trillingen. Door de spoel s_1 wordt een wisselstroom van bekende frequentie gestuurd, welke samen met het inhomogene veld van de magneet m_1 aanleiding geeft tot longitudinale trillingen van de staaf r. Deze veroorzaken, speciaal in het geval van resonantie, wisselspanningen in de spoel s_2, welke met een kathodestraaloscillograaf worden waargenomen.

De staven werden tot trillen gebracht door ze in een permanent magneetveld te plaatsen en in de staven wisselstroomen te induceeren, waarop het magneetveld ponderomotorische krachten uitoefent. *Fig. 2* geeft een schets van de opstelling, die voor het opwekken van de longitudinale trilling werd gebruikt. De staaf rust op twee dunne metaaldraden w. Om de uiteinden van de staaf bevinden zich spoelen s_1 en s_2 en achter de staaf permanente magneten m_1 en m_2. Door de spoel s_1 gaat een wisselstroom van variabele en nauwkeurig bekende frequentie, welke met behulp van een toongenerator wordt opgewekt. Door deze wisselstroom worden in de staaf r wervelstroomen geïnduceerd. Deze wervelstroomen geven in het inhomogene veld van de permanente magneet aanleiding tot longitudinale krachten, welke met de frequentie van de wervelstroomen wisselen. De frequentie van de wisselstroom wordt nu gevarieerd tot ze gelijk is aan één van de longitudinale eigenfrequenties van de staaf, zoodat resonantie in deze trillingsvorm optreedt.

Deze mechanische resonantie kan worden geconstateerd met behulp van een kathodestraaloscillograaf. Daartoe is aan het andere uiteinde van de staaf een spoel s_2 en een magneet m_2 geplaatst, identiek aan de opstelling s_1, m_1 voor het opwekken van de trilling. Door de longitudinale beweging van het tweede uiteinde van de staaf in het magneetveld worden in dit uiteinde van de staaf eveneens wervelstroomen opgewekt, welke in de spoel s_2 een wisselspanning induceeren, die via een versterker aan één van de afbuigsystemen van de kathodestraaloscillograaf wordt toegevoerd.

De spoelen zijn omgeven door geaarde koperen doozen b, terwijl ook de staaf geaard is om de wederzijdsche inductie van de spoelen zoo klein mogelijk te maken. *Fig. 3* geeft een foto van de gebruikte opstelling.

Fig. 4 is een schets van de opstelling, die voor de torsietrilling werd gebruikt, waarbij echter de afschermende doozen ter vereenvoudiging zijn weggelaten. De door de spoelen s_1 in de staaf geïnduceerde stroomen geven met behulp van het veld van de magneet m_1 aanleiding tot een koppel op de staaf, waardoor een torsietrilling kan ontstaan. Ook nu is weer de opstelling voor het constateeren van de trilling gelijk aan die tot het opwekken van de trilling.

Ter verduidelijking van het ontstaan van het koppel zijn in fig. 4 de wervelstroomen en de mag-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

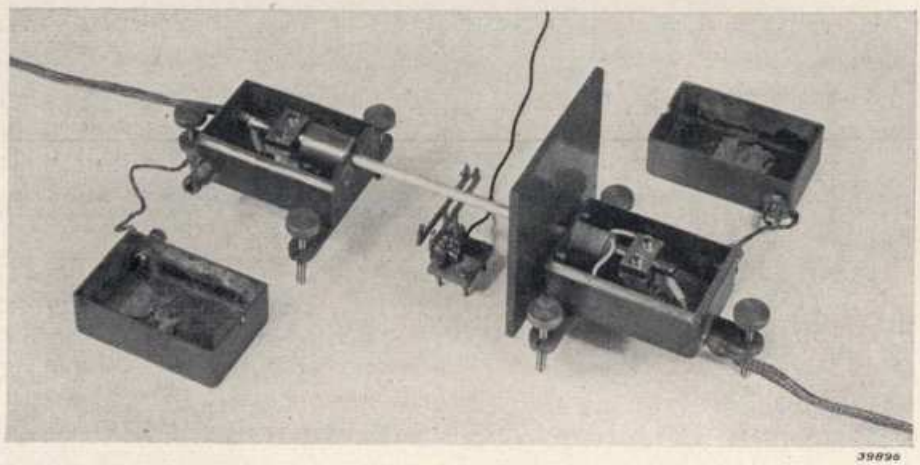

Fig. 3. Foto van de in fig. 2 weergegeven opstelling.

netische krachtlijnen door pijlen aangeduid. De ponderomotorische kracht, welke loodrecht staat op de richting van de stroom en van de krachtlijnen, werkt op het weergegeven oogenblik boven de as van de staaf naar voren en onder de as van de staaf naar achteren, zoodat een koppel ontstaat in de richting van de pijl K. Tengevolge van de inhomogeniteit van het magneetveld zal nu de naar achteren gerichte kracht, welke vlak bij de magneet ontstaat, iets grooter zijn dan de naar voren gerichte kracht, zoodat behalve het koppel ook een transversale kracht naar achteren wordt uitgeoefend. Behalve de rotatietrillingen kunnen derhalve ook transversale trillingen worden verwacht.

Een mogelijkheid om te constateeren, met welke trillingsvorm men te maken heeft, bestaat in een vergelijking van de resultaten voor staven van eenzelfde soort maar met verschillende diameter. De eigenfrequentie van de transversale trillingen is nl. sterk van de diameter afhankelijk, terwijl die van de torsietrillingen, zooals wij gezien hebben, hiervan onafhankelijk is. Wanneer de eigenfrequenties met de staafdikte veranderen, kan men dus concludeeren, dat men niet met zuivere rotatietrillingen heeft te maken.

Een dergelijke veranderlijkheid bleek nu inderdaad op te treden, wanneer ferromagnetische staven

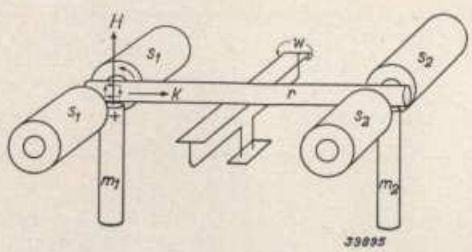

Fig. 4. Opstelling voor het bepalen van de resonantiefrequentie bij torsietrillingen; s_1, s_2 spoelen, m_1, m_2 magneten, w draden, waarop de proefstaaf r rust.

werden onderzocht. Dat in dit geval de transversale krachten bijzonder groot worden, is begrijpelijk in verband met de vervorming van het magneetveld, welke de ferromagnetische staaf veroorzaakt. Aan deze staven konden dan ook geen reproduceerbare elasticiteitsmetingen worden uitgevoerd.

Enkele resultaten

Met de beschreven methode konden soms vele eigenfrequenties gemeten worden. Aan een aluminium-staaf werden bijv. zoowel voor de longitudinale trilling als voor de torsietrilling behalve de grondtoon 8 boventonen gemeten. Bij stoffen met minder goede electrische geleiding en een grootere inwendige demping dan aluminium kon soms alleen de grondtoon gemeten worden.

Tabel I

Elasticiteitsmodulus E en glijmodulus T voor β-messing (51-53% Cu, 49-47% Zn, soms 0,1% Cr) bij verschillende bewerking

Bewerkingstoestand	$E \cdot 10^{-11}$ dyne/cm²	$T \cdot 10^{-11}$ dyne/cm²
niet gewalst	6,06	3,77
50% gewalst bij 700 °C, gegloeid bij 700 °C	6,54	3,43
30% gewalst bij 300 °C, gegloeid bij 500 °C	7,02	3,24
50% gewalst bij 500 °C, gegloeid bij 500 °C	9,46	3,52
8% gewalst bij 300 °C, 30% gewalst bij 400 °C, gegloeid bij 450 °C	9,16	3,32

In het algemeen leveren de verschillende boventonen van een trilling waarden zoowel van E als van T, die onderling goed overeenstemmen en die ook bij verschillende proefstaven van hetzelfde metaal slechts weinig uiteenloopen. Echter is dit niet altijd het geval. Zoo werden bij een onderzoek over de elastische constanten in de legeeringsreeks

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

koper-zink [2]) bij één legeering, nl. β-messing, merkwaardig uiteenloopende uitkomsten verkregen. De waarden, die voor E en T gevonden werden, varieerden op een soms onreproduceerbare wijze met de bewerkingen, die de staven hadden ondergaan. *Tabel I* geeft een voorbeeld van enkele meetresultaten. Het bleek, dat de chemische samenstelling een slechts geringe invloed op de elastische constanten E en T heeft en dat dus de verschillen, die voor verschillende staven gevonden worden en die soms 30% of meer bedragen, aan andere oorzaken te wijten moeten zijn.

Verklaring van de resultaten

Indien men de waarde van de elasticiteitsmodulus nagaat, zooals die in de literatuur door verschillende auteurs voor een bepaald materiaal in polykristallijne toestand werd gemeten, dan valt het op, dat de optredende verschillen aanmerkelijk grooter zijn, dan bij de aangegeven precisie door meetfouten zou kunnen worden verklaard; al zijn zij zelden zoo groot als in tabel I. Deze verschillen zijn grootendeels te wijten aan slecht reproduceerbare eigenschappen van de gebruikte materialen, zooals:

1) onzuiverheden, afwijkingen in de chemische samenstelling,
2) holten, barsten en dergelijke materiaalfouten,
3) anisotropie van het materiaal.

Als voorbeeld van 2) kunnen wij polykristallijn wolfraam noemen. De elasticiteitsmodulus van getrokken wolfraamdraden blijkt van de dikte af te hangen, hetgeen te wijten is aan de vezelige structuur dezer draden, waarbij de samenhang in de richtingen loodrecht op de draad gering is, zoodat in deze richtingen een te kleine waarde van de elasticiteitsmodulus en de torsiemodulus gevonden wordt.

Daar het derde punt, de anisotropie, voor metalen zeer belangrijk kan zijn, willen wij er iets nader op ingaan. Een polykristallijn materiaal is opgebouwd uit een aantal kristallen. Voor de meeste éénkristallen hangt de elasticiteitsmodulus sterk af van de richting in het kristal. Een polykristallijn materiaal zal slechts dan een van de richting onafhankelijke elasticiteitsmodulus hebben (dus elastisch isotroop zijn), indien de kristallen gelijkmatig over alle richtingen zijn verdeeld.

Bij gegoten proefstaven zal soms aan deze voorwaarde zijn voldaan. Het kan echter ook voorkomen, dat bij het stollen van het vloeibare materiaal een zekere voorkeursrichting van de kristallieten optreedt (zg. giettextuur [3]). Door bewerken van een metaal, zooals hameren, smeden of trekken, kunnen nieuwe texturen optreden. In al deze gevallen zijn de elastische constanten afhankelijk van de bewerkingstoestand en van de richting, waarin men meet; de strooiïngen in de waarden E en T, die hierdoor optreden, kunnen meer dan 30% bedragen.

Men kan het optreden van een textuur constateeren door röntgenopnamen van de stof te maken. Het is echter ook mogelijk om uit de elasticiteitsmetingen zelf de aanwezigheid van voorkeursorientaties te constateeren. Hiertoe bepaalt men [4]) behalve de elasticiteitsmodulus en de glijmodulus ook de compressibiliteit K, welke aangeeft de relatieve volumeverandering, gedeeld door de hiervoor benoodigde alzijdige druk, en verder de Poisson-constante μ (d.i. de verhouding van de relatieve zijdelingsche contractie tot de relatieve verlenging, die optreedt bij het trekken aan een staaf).

Voor een isotrope, homogene stof geldt:

$$K = \frac{9}{E} - \frac{3}{T}, \qquad \mu = \frac{E}{2T} - 1. \quad . \quad . \quad (5)$$

Indien E, T, K en μ gemeten zijn, kan men de juistheid van deze formules controleeren en daardoor nagaan, of het onderzochte materiaal isotroop en homogeeen was. Daar een kleine verandering van E of T meestal aanleiding geeft tot een groote verandering van de berekende waarden van μ en K, is deze methode zeer gevoelig.

β-messing

Daar de elastische anisotropie van β-messing-éénkristallen abnormaal groot is, zal een textuur in dit geval aanleiding geven tot groote verschillen in de elastische constanten E en T, zoodat het voor de hand ligt om de in tabel I optredende verschillen hierdoor te verklaren. In *tabel II*

Tabel II

Elasticiteitsmodulus E en glijmodulus T, alsmede de hieruit volgens verg. (5) berekende waarden van de compressibiliteit K en de Poisson-constante μ voor β-messing.

$E \cdot 10^{-11}$	$T \cdot 10^{-11}$	$K \cdot 10^{13}$	μ
dyne/cm²	dyne/cm²	dyne^{-1} cm²	
6,06	3,77	70	—0,19
6,54	3,43	51	—0,05
7,02	3,24	35	0,09
9,46	3,52	9,9	0,34
9,16	3,32	7,5	0,38

[2]) M. J. Druyvesteyn en J. L. Meyering, Physica **8**, 1941, ter perse.

[3]) Bovendien bestaat bij gegoten materiaal een betrekkelijk groote kans voor het optreden van holten.

[4]) F. Grüneisen, Ann. Physik **22**, 801, 1907. D. A. G. Bruggeman, diss. Utrecht 1930.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/13/2023

geven we nu naast de waarden van E en T uit tabel I ook de hieruit volgens (5) berekende waarden voor K en μ. Voor de compressibiliteit van β-messing is door Bridgman door rechtstreeksche metingen een waarde van $9{,}1 \cdot 10^{-13}$ dyne^{-1} cm^2 gevonden, terwijl de waarde van μ voor elke isotrope stof tusschen nul en 0,5 moet liggen en gewoonlijk ligt tusschen 0,15 en 0,45. Op grond van de voor K en μ berekende waarden mag men dus concludeeren, dat de voor de eerste drie metingen gebruikte proefstaven zeker niet homogeen en isotroop waren.

Bij de laatste twee metingen wijkt de berekende waarde van K niet veel van de door Bridgman gemeten waarde af en is de berekende waarde van μ niet in tegenspraak met de theoretische verwachting. De elastische constanten van het polykristallijne isotrope materiaal moeten dus uit deze metingen worden afgeleid, zoodat men kan zeggen, dat de elasticiteitsmodulus van β-messing waarschijnlijk tusschen 9,0 en $9{,}5 \cdot 10^{11}$ dyne/cm^2 ligt.

OVERZICHT VAN RECENTE WETENSCHAPPELIJKE PUBLICATIES DER N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

1557: B. D. H. Tellegen: Phaenomenologie der piëzo-electriciteit (Ned. T. Natuurk. **8**, 270-274, Juli 1941).

In deze openingsrede van het door de Nederl. Natuurkundige Ver. en het Nederl. Radio-Genootschap georganiseerde symposium over piëzo-electriciteit (Mei 1941) werd allereerst aan de hand van een ééndimensionaal beeld beschreven, hoe de electrische polarisatie en mechanische vervorming van kristallen kunnen samenhangen. Op thermodynamische wijze werden vervolgens de vergelijkingen afgeleid, die deze piëzo-electrische verschijnselen beschrijven, terwijl tenslotte werd aangeduid, hoe wij deze beschouwingen moeten uitbreiden om een driedimensionaal geval te kunnen behandelen, zooals zich dit in de werkelijkheid voordoet.

1558: J. de Boer: Toepassing van piëzo-electrische kristallen bij geluidsweergave (Ned. T. Natuurk. **8**, 345-356, Juli 1941).

In deze voordracht op het symposium over piëzo-electriciteit (Mei 1941) werd besproken, hoe men met behulp van kristallen van seignettezout mechanische trillingen kan omzetten in electrische wisselspanningen en omgekeerd. De bijzondere piëzo-electrische eigenschappen van dergelijke kristallen, zooals het optreden van twee Curie-temperaturen, worden behandeld. Tenslotte worden uitvoeringsvormen voor microfoons en gramofoonopnemers met piëzo-electrische kristallen besproken (vgl. ook: Philips techn. T. **5**, 150, 1940).

1559: F. A. Kröger and J. Bakker: Luminescence of cerium compounds (Physica **8**, 628-646, Juli 1941).

Verbindingen van driewaardig cerium vertoonen, zoowel in zuivere toestand als in vaste of vloeibare oplossing, een absorptie, die bestaat uit breede banden, welke voor een gedeelte over elkaar heen vallen. Worden ceriumverbindingen getroffen door straling in dit absorptiegebied, dan treedt er een emissie op, die ten deele ligt in het ultraviolet en ten deele in het gebied der korte golflengten van het zichtbare licht. Bij elk der doubletten, die in de luminescentie voorkomen, behoort een absorptieband, die er onmiddellijk naast is gelegen aan de zijde der korte golven. Zoowel de absorptie als de emissie kan men toeschrijven aan de overgang van een enkel electron tusschen twee toestanden binnenin het driewaardige ceriumion. Uit het luminescentiespectrum vindt men een doubletafstand van ongeveer 1900 cm^{-1}, hetgeen behoorlijk overeenstemt met de voor het vrije ion gevonden waarde van 2253 cm^{-1}. De intensiteit der luminescentie neemt exponentieel met de tijd af en wel met een tijdconstante van 10^{-4} sec.

1560: K. F. Niessen: Berücksichtigung einer linearen Inhomogenität im äußeren Wechselfeld bei der Erregung eines Quarzstäbchens (Physica **8**, 685-702, Juli 1941).

Terwijl men met behulp van een homogeen wisselveld slechts de oneven eigenfrequenties van een kwartsstaafje piëzo-electrisch kan aanslaan, is het met een inhomogeen wisselveld mogelijk ook de even eigenfrequenties aan te slaan. Hiervoor worden de resonantiekrommen berekend. Het resultaat wordt kwalitatief ook toegepast op het aanslaan van schijven van kwarts.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!